

**Universidade Estadual de Campinas  
Faculdade de Engenharia Química**

**Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais**

**Estudo do Comportamento da Resina Base na Formulação de Compósitos  
de Politetrafluoretileno com Bronze**

Autor: Ronaldo Euzébio Bento

Orientador: Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química  
como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em  
Engenharia Química.

Campinas – São Paulo  
Outubro de 2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA -  
BAE - UNICAMP

B446e Bento, Ronaldo Euzébio  
Estudo do comportamento da resina base na  
formulação de compósitos de politetrafluoretileno com  
bronze / Ronaldo Euzébio Bento. --Campinas, SP: [s.n.],  
2011.

Orientador: João Sinézio de Carvalho Campos.  
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual  
de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Termogravimetria. 2. Alongamento. 3.  
Resistência a tração. 4. Calorimetria diferencial de  
varredura. I. Campos, João Sinézio de Carvalho. II.  
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de  
Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Study of the behavior of the base resin in the  
formulation of polytetrafluoroethylene composites with  
bronze

Palavras-chave em Inglês: Thermogravimetry, Elongation, Tensile  
strenght, Differential scanning calorimetry

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Alexandre Antunes Ribeiro, Lucia Helena  
Innocentini Mei

Data da defesa: 27-10-2011

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

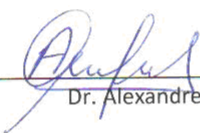
Dissertação de Mestrado defendida por Ronaldo Euzébio Bento e aprovada em  
27 de Outubro de 2011 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



---

Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos (orientador)

Faculdade de Engenharia Química / UNICAMP



---

Dr. Alexandre Antunes Ribeiro

Instituto Nacional de Tecnologia / Rio de Janeiro/R.J.

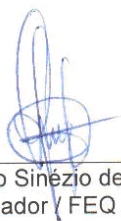


---

Profa. Dra. Lúcia Helena I. Mei

Faculdade de Engenharia Química / UNICAMP

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida por Ronaldo Euzébio Bento na data de 27 de outubro de 2011.



---

Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos  
(Orientador / FEQ / UNICAMP)

## **Dedicatória**

Dedico a Deus e a todos aqueles que direta ou indiretamente me ajudaram para a realização desse trabalho, principalmente aos meus pais, que sempre me motivaram ao estudo contínuo na busca de um conhecimento sólido e sustentável.

## **Agradecimentos**

- 1 Ao Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos pela orientação, amizade e a transmissão de conhecimentos técnicos e morais tão essenciais para formação do profissional.
- 2 Ao Eng. Marcos Luciano Nunhez pela indicação do curso de mestrado na Unicamp e, acima de tudo, pela amizade e carinho que tem por mim.
- 3 A Eng. Patrícia Strabelli pelo suporte nas análises das resinas fluoradas.
- 4 A Eng. Maessa Oliveira pela realização das análises das resinas.
- 5 A DuPont do Brasil S/A pela contribuição na conclusão desse trabalho

## **Frase**

“Não esmorecer para não desmerecer”

Faculdades Oswaldo Cruz

## RESUMO

Esse trabalho concentra os estudos na investigação das propriedades de resistência a tração e alongamento do compósito de Politetrafluoretileno (PTFE) com 60% de bronze após a substituição do tipo de PTFE utilizado na formulação desse compósito. Atualmente esse compósito utiliza PTFE convencional na formulação e o objetivo é alterar para PTFE modificado.

A motivação para essa alteração deveu-se ao fato que o PTFE convencional apresenta disponibilidade limitada dificultando o desenvolvimento dos segmentos que utilizam os compósitos de PTFE com 60% de bronze.

A escolha do PTFE modificado para a substituição do PTFE convencional na formulação do compósito de PTFE com 60% de bronze deveu-se ao fato que polímero puro de PTFE modificado apresenta propriedades mecânicas e químicas superiores ao polímero puro de PTFE convencional, além de não apresentar limitações de disponibilidade, possibilitando a continuidade do crescimento dos segmentos industriais.

A escolha do compósito de PTFE com 60% de bronze deveu-se ao fato que essa formulação é a mais empregada no segmento automobilístico para a fabricação de anéis para amortecedores e retentores.

Após a substituição da resina de PTFE, os resultados demonstraram que o compósito de PTFE modificado com 60% de bronze apresentou propriedades inferiores ao compósito fabricado com PTFE convencional. A queda dessas propriedades pode estar relacionada com possíveis micros fissuras na estrutura do compósito em virtude de ar preso durante o processo de fabricação.

## **ABSTRACT**

This work focuses on research studies of the properties of tensile strength and elongation of the composite of Polytetrafluoroethylene (PTFE) with 60% bronze after replacing the type of PTFE used in the formulation of this compound. Currently, this composite uses conventional PTFE in the formulation and the objective is to change to modified PTFE.

The motivation for this change was due to the fact that the conventional PTFE has limited availability hindering the development of the segments that use the PTFE composite with 60% bronze.

The choice of PTFE modified PTFE to replace the conventional formulation of the composite with 60% PTFE bronze was due to the fact that pure polymer modified PTFE has superior mechanical and chemical properties of the pure polymer PTFE conventional, and not present availability limitations, enabling the continued growth of industries.

The choice of the composite with 60% PTFE bronze due to the fact that this formulation is the most used in the automotive sector for the manufacture of rings and seals for shock absorbers.

After the replacement of PTFE resin, the results have shown that the modified PTFE composite with 60% of brass properties presented below the composite made with conventional PTFE. The fall of these properties may be related to possible micro cracks in the structure of the composite due to air trapped during the manufacturing process.

## **SUMÁRIO**

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS E MOTIVAÇÃO À PESQUISA	14
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1. Introdução aos Fluoropolímeros	15
3.2. Politetrafluoretileno - Descrição e estrutura	18
3.3. Principais propriedades e aplicações do PTFE	20
3.4. Impactos do flúor na ligação C-F nas propriedades do PTFE	20
3.5. Polimerização em emulsão do Politetrafluoretileno (PTFE)	24
3.6. Diferenças entre o PTFE convencional e modificado	26
4. PARTE EXPERIMENTAL	28
4.1. Materiais	28
4.2. Preparação do compósito de PTFE com 60% de bronze	30
4.3. Preparação das amostras	31
4.4. Métodos de análises	34
4.4.1. Análise termogravimétrica (TGA)	34
4.4.2. Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC)	36
4.4.3. Ensaios de resistência à tração e alongamento	38
5. RESULTADOS	41
5.1. Resultados das análises termogravimétricas (TGA)	41
5.2. Resultados das análises de calorimetria exploratória diferencial	47
5.3. Resultados dos ensaios de resistência à tração e alongamento	56
6. CONCLUSÃO	61
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Descoberta do Politetrafluoretileno (PTFE).	12
Figura 2. Livro de pesquisa do Dr. Roy Plunkett.	13
Figura 3. Estrutura Polimérica do PTFE.	15
Figura 4. Fotografia das partículas do pó fino de PTFE.	16
Figura 5. Fotografia das partículas do PTFE granular antes do processo de granulação.	16
Figura 6. Estrutura Polimérica do Polietileno Linear (PE) e Politetrafluoretileno (PTFE).	19
Figura 7. Deformação Permanente do PTFE Modificado e do PTFE Convencional a 500 psi e 100°C.	24
Figura 8. Microestrutura de um filme de PTFE convencional e Modificado.	25
Figura 9. Misturador cilíndrico para compósito de PTFE.	28
Figura 10. Ponto de transição e expansão térmica do PTFE.	29
Figura 11. Ciclo de sinterização das amostras de Politetrafluoretileno.	30
Figura 12. Processo de coalescência das partículas de PTFE.	31
Figura 13. Desenho detalhado de um equipamento de TGA.	33
Figura 14. Diagrama esquemático dos compartimentos do equipamento de DSC por compensação de energia.	34
Figura 15. Diagrama esquemático dos compartimentos do equipamento de DSC por fluxo de calor.	35
Figura 16. Equipamento Instron, modelo 3367 e célula de carga de 1kN.	38
Figura 17. Gráfico da análise de TGA da amostra de PTFE convencional com 60% de bronze.	39
Figura 18. Gráfico da análise de TGA da amostra de PTFE modificado com 60% de bronze.	40
Figura 19. Análise termogravimétrica (TGA) dos compósitos de PTFE com 60% de bronze.	43
Figura 20. Gráfico da análise de DSC da amostra de PTFE modificado com 60% de bronze.	45

Figura 21. Gráfico da análise de DSC da amostra de PTFE convencional com 60% de bronze.	48
Figura 22. Temperaturas de fusão da fase cristalina dos compósitos de PTFE com 60% de bronze.	50
Figura 23. Temperaturas de recristalização dos compósitos de PTFE com 60% de bronze.	51
Figura 24. Curva de resistência à tração e alongamento do compósito de PTFE modificado com 60% de bronze.	53
Figura 25. Curva de resistência à tração e alongamento do compósito de PTFE convencional com 60% de bronze.	54
Figura 26. Resultado comparativo do ensaio de alongamento na ruptura dos compósitos de PTFE com 60% de bronze.	56
Figura 27. Resultado comparativo do ensaio de resistência à tração na ruptura dos compósitos de PTFE com 60% de bronze.	57

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Descrição dos fluoropolímeros e técnicas de processamento.	15
Tabela 2. Principais propriedades e aplicações do PTFE.	18
Tabela 3. Principais propriedades do PTFE e do PE.	20
Tabela 4. Propriedades eletrônicas do H e F.	21
Tabela 5. Propriedades do PTFE modificado e convencional.	23
Tabela 6. Especificação do PTFE 7A.	25
Tabela 7. Especificação do PTFE NXT 75.	26
Tabela 8. Análise termogravimétrica (TGA) do compósito de PTFE convencional com 60% de bronze.	39
Tabela 9. Análise termogravimétrica (TGA) do compósito de PTFE modificado com 60% de bronze.	40
Tabela 10. Análise de DSC do compósito de PTFE modificado com 60% de bronze.	43
Tabela 11. Análise de DSC do compósito de PTFE convencional com 60% de bronze.	43
Tabela 12. Ensaios Mecânicos – Resistência a tração e alongamento do compósito de PTFE modificado com 60% de bronze.	45
Tabela 13. Ensaios Mecânicos – Resistência a tração e alongamento do compósito de PTFE convencional com 60% de bronze.	46

## NOMENCLATURAS

PTFE:	Politetrafluoretileno
TFE:	Tetrafluoretileno
FEP:	Politetrafluoroetileno-Hexafluoropropileno
ETFE:	Tetrafluoroetileno-Etileno
PFA:	Tetrafluoroetileno-Perfluoroalcoxido
PFSA	Tetrafluoroetileno-Perfluorosulfônico
PVF	Poli (fluoreto de vinila)

## 1. INTRODUÇÃO

Politetrafluoretileno (PTFE) é um dos mais importantes fluoropolímeros conhecidos no mundo e amplamente utilizado devido a sua elevada resistência química, ampla faixa de temperatura de trabalho ( $-260^{\circ}\text{C}$  a  $260^{\circ}\text{C}$ ), baixo coeficiente de atrito e elevada resistência dielétrica.

PTFE tem ponto de fusão da fase cristalina de  $327^{\circ}\text{C}$ , elevada massa molecular ( $10^6 - 10^7$ ) comparado com outros polímeros de engenharia e, conseqüentemente, elevada viscosidade (10 GPa.s à  $380^{\circ}\text{C}$ ) o que impossibilita o seu processamento pela técnicas convencionais tais como extrusão e injeção. Por essa razão, o PTFE é processado utilizando a tecnologia da metalúrgica do pó que consiste, basicamente, na compactação da resina de PTFE seguido por um processo de sinterização.

Diversos polímeros de PTFE são utilizados na fabricação dos compósitos de PTFE. Basicamente, os polímeros de PTFE são classificados em PTFE convencional e PTFE modificado. O PTFE modificado apresenta menor deformação sob carga, menor nível de porosidade e melhor acabamento superficial comparado com o PTFE convencional.

PTFE é um dos mais difíceis polímeros para a fabricação de compósitos. Isto é devido à extrema neutralidade funcional das cadeias de PTFE, o que impede qualquer interação com as cargas. O PTFE não tem baixa viscosidade suficiente para fluir após a fusão para revestir a superfície das cargas. O baixo coeficiente de atrito do PTFE reduz a interação mecânica do polímero com a carga.

O requisito necessário para selecionar as cargas para a fabricação dos compósitos de PTFE é a estabilidade térmica das cargas que deverá resistir às elevadas temperaturas de sinterização dos compósitos de PTFE ( $400^{\circ}\text{C}$ ) por tempos prolongados.

Compósitos de PTFE com 60% de bronze são amplamente utilizados na indústria automobilística para a fabricação de anéis de vedação, principalmente para retentores e amortecedores, e ,por essa razão, foi o compósito escolhido

para esse estudo.

O bronze é uma liga de cobre e estanho e pode ser oxidada e apresentar descoloração durante a etapa de sinterização sem impacto sobre a qualidade do compósito.

## **2. OBJETIVOS E MOTIVAÇÃO À PESQUISA**

Atualmente a resina de PTFE convencional utilizada na fabricação de compósitos de PTFE com adição de cargas está em alocação (falta de resina no mercado) devido à alta demanda dos segmentos automotivo, químico e petroquímico. Esse processo de alocação está limitando o crescimento desses mercados.

Esse trabalho concentra os estudos na investigação das propriedades de resistência a tração e alongamento do compósito de Politetrafluoretileno (PTFE) com 60% de bronze com a intenção da substituição do tipo de PTFE utilizado na formulação desse compósito. Atualmente esse compósito de PTFE com 60% de bronze utiliza o PTFE convencional na formulação e o objetivo desse estudo é alterar para PTFE modificado.

O estudo para a substituição do PTFE convencional pelo PTFE modificado na formulação do compósito de PTFE com 60% de bronze foi motivado pela necessidade da continuidade do crescimento da utilização desse compósito no segmento automotivo e que tem sido prejudicado pela falta de disponibilidade do polímero de PTFE convencional em quantidades suficiente para acompanhar o crescimento do mercado automotivo. O PTFE modificado não apresenta nenhuma limitação de disponibilidade, podendo atender adequadamente ao crescimento desse mercado.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. INTRODUÇÃO AOS FLUOROPOLÍMEROS

Fluoropolímeros são moléculas poliméricas onde alguns ou todos os átomos de hidrogênios são substituídos por átomos de flúor.

É muito difícil as pessoas imaginarem o mundo sem a existência dos polímeros. É de igual dificuldade para os engenheiros e projetistas desenvolverem seus projetos sem a disponibilidade dos Fluoropolímeros.

A era dos fluoropolímeros começou em 1938 com o Dr. Roy Plunkett que estava trabalhando a dois anos com fluídos refrigerantes fluorados (CFC). Ele estava executando experimentos com tetrafluoretileno (TFE) para sintetizar um fluído refrigerante usual, o Freon 22 ( $\text{CClF}_2\text{-CHF}_2$ ), apresentado na figura 1.

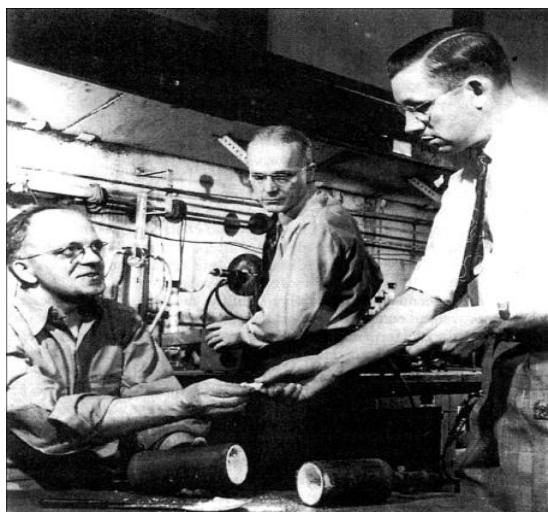


Figura 1. Descoberta do politetrafluoretileno (PTFE) pelo Dr. Roy Plunkett (direita) em 1938.

Seu objetivo era obter um fluido refrigerante incolor, inodoro, seguro, não-tóxico e não-inflamável. Na manhã do dia 06 de abril de 1938, o Dr. Roy Plunkett verificou que o cilindro estava despressurizado, no entanto, o peso havia se mantido o que indicava que havia massa no interior do cilindro. O Dr. Roy Plunkett analisou o pó branco encontrado e descobriu o Politetrafluoretileno

(PTFE).

Testes de laboratório demonstraram que o pó obtido era um material excepcional e com uma resistência a maioria dos solventes e produtos químicos. Sua superfície era extremamente lisa e antiaderente.

O material não era afetado pela umidade e não apresentava degradação após exposição prolongada aos raios solares. Além disso, apresentou elevado ponto de fusão, jamais visto até a presente data, e bem diferente dos demais polímeros termoplásticos, não fluía a temperaturas acima do ponto de fusão. A sua descoberta foi registrada em seu livro de pesquisa apresentado na figura 2.

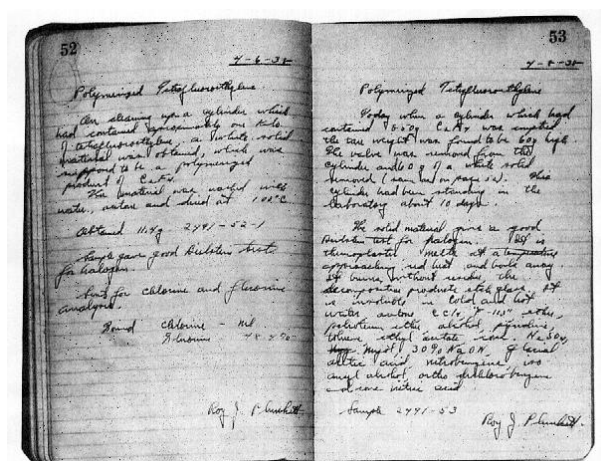


Figura 2. Livro de pesquisa do Dr. Roy Plunkett.

Aplicando os conceitos da metalurgia do pó, os engenheiros processaram o material em blocos que foram posteriormente usinados nas formas e dimensões desejadas.

Pouco tempo depois, foi desenvolvida uma dispersão aquosa de PTFE destinada a impregnação e um pó fino de PTFE que podia ser extrudado utilizando um processo de extrusão pastosa seguido de uma sinterização.

Após a comercialização do PTFE em 1940, novas oportunidades e aplicações para os fluoropolímeros foram rapidamente desenvolvidas. O desafio agora era desenvolver um fluoropolímero que tivesse as propriedades do PTFE e pudesse ser processado pelos métodos convencionais aplicados para os



demais termoplásticos.

Em 1960 os cientistas descobriram o FEP (Etileno Propileno Fluorado), um copolímero de tetrafluoretileno e hexafluorpropileno, o primeiro polímero totalmente fluorado que poderia ser processado pelo processo de injeção ou extrusão convencional. Apesar da temperatura de uso contínuo ter sido relativamente reduzida comparado com o PTFE, o FEP apresentou uma resistência térmica superior a maioria dos polímeros conhecidos.

Em 1970 os cientistas descobriram o ETFE, um copolímero modificado de etileno e tetrafluoretileno. Esse polímero apresentou elevada resistência a tração e excelente tenacidade, transformando-o em um polímero adequado para fios e cabos (taxa de 155°C para 20.000 h de exposição contínua). ETFE é amplamente usado em sistemas elétricos, aeronaves, computadores, telecomunicações e em outras aplicações elétricas.

Em 1972 os cientistas descobriram o PFA (Perfluoralkoxi), um copolímero de tetrafluoretileno e perfluor-vinil-éter, com excelentes propriedades de processamento convencional (extrusão e injeção) e com propriedades equivalentes ao PTFE. PFA oferece excelente resistência a altas temperaturas (acima de 260°C), excepcional resistência a fratura e boa flexibilidade. O PFA possui também todas as características das resinas de PTFE, tais como resistência aos produtos químicos, baixo coeficiente de atrito e excelentes propriedades dielétricas. Teflon® AF (Amorfo) e os fluoro aditivos foram posteriormente descobertos e introduzidos na família de fluoropolímeros (EBNESAJJAD, S. Fluoroplastics, Volume 1, Non-Melt Processible Fluoroplastics, Plastics Design Library, 2000. Cap.1, p.17-22).

A tabela 1 descreve os polímeros fluorados e suas respectivas técnicas de processamento. O PTFE não apresenta valores para a fluidez, pois o mesmo não flui mesmo acima do ponto de fusão da fase cristalina em consequência de sua elevada massa molecular. Em razão disso, o PTFE somente pode ser processado através da técnica de moldagem por compressão.

Tabela 1. Descrição dos fluoropolímeros e técnicas de processamento.

Polímero	Monômero	Ponto de Fusão (°C)	Viscosidade do Fundido (Pa.sec)	Fluidez (dg/min)	Técnica de Processamento
PTFE	-CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -	327	10 <sub>10</sub> -10 <sub>12</sub>		Moldagem por compressão
FEP	-CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -C(CF <sub>3</sub> )F-CF <sub>2</sub> -	260-282	10 <sub>4</sub> -10 <sub>5</sub>	0.8-18	Injeção ou extrusão
ETFE	-CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	254-279	0.7-10×10 <sub>3</sub>	3.7-16	Injeção ou extrusão
PFA	-CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -C(O-R <sub>f</sub> )F-CF <sub>2</sub> -	302-310	4×10 <sub>3</sub> -3×10 <sub>4</sub>	1-18	Injeção ou extrusão

### 3.2. POLITETRAFLUORETILENO (PTFE) – DESCRIÇÃO E ESTRUTURA

Tradicionalmente um fluoropolímero é definido como um polímero constituído por carbono (C) e flúor (F). Um exemplo de um fluoropolímero linear é o politetrafluoretileno (CF<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, conforme estrutura química apresentada na figura 3. PTFE é formado por uma cadeia carbônica completamente rodeada por átomos de flúor, cuja força de ligação entre os átomos de carbono (607 kJ/mol) e entre os átomos de flúor e carbono (552 kJ/mol) são extremamente fortes. O tamanho do átomo de flúor permite uma proteção uniforme e contínua ao redor das ligações carbono-carbono e os protege quimicamente e confere estabilidade à molécula. A proteção dos átomos de flúor também é responsável pela baixa energia de superfície (18 dinas/cm) e baixo coeficiente de atrito (0,05-0,8; estático) do PTFE.

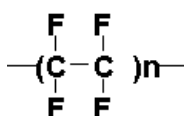


Figura 3. Estrutura polimérica do politetrafluoretileno (PTFE).

Dois processos são comumente utilizados para a polimerização do politetrafluoretileno: dispersão e suspensão. Ambos os métodos tem várias diferenças entre si, mas as diferenças mais importantes são a quantidade de surfactante adicionado na polimerização no reator e a taxa de cisalhamento aplicada durante a reação. O método por dispersão consome muito mais surfactante do que o processo por suspensão, além de produzir partículas bem menores que são a base para produzir os produtos finais chamados de pó finos e dispersões de PTFE, conforme demonstra a figura 4.

O processo de suspensão gera partículas mais alongadas e aglomeradas que são cortadas e peneiradas para a produção do chamado PTFE granular, conforme demonstra a figura 5.

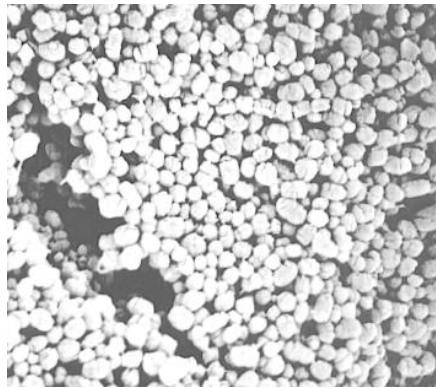


Figura 4. Fotografia das partículas do pó fino de PTFE.

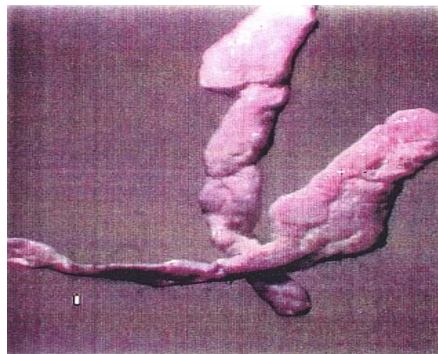


Figura 5. Fotografia das partículas do PTFE granular antes do processo de granulação.

O PTFE granular é um polímero de elevada massa molecular ( $10^6 - 10^7$ ) e é usualmente processado pela técnica de metalurgia do pó chamada de moldagem por compressão. Essa técnica consiste em compactar uma pré-forma nas dimensões requeridas para a produção posterior da peça final. Essa compactação é realizada em uma prensa hidráulica à temperatura ambiente. Após a compactação essa peça é submetida a um processo de sinterização em forno (elétrico ou a gás) a uma temperatura de 375°C onde o polímero sofre um processo de sinterização e aumento da massa específica.

O pó fino de PTFE é produzido em uma faixa variada de massa molecular ( $10^6 - 3 \times 10^7$ ). Esse pó é processado pela técnica chamada de extrusão pastosa, que consiste na mistura do pó com um lubrificante isoparafínico e posteriormente extrudado nos formatos de tubo, fita, isolamento de cabos e membranas. Tipicamente, o produto extrudado tem o lubrificante isoparafínico extraído pelo processo de secagem e, em seguida, seguido do processo de sinterização a 375°C.

As dispersões de PTFE são empregadas na formulação de revestimentos antiaderentes com a adição de pigmentos e outros aditivos. O processo de aplicação é similar ao utilizado para qualquer tinta, tais como spray ou imersão (EBNESAJJAD, S. Fluoroplastics, Volume 1, Non-Melt Processible Fluoroplastics, Plastics Design Library, 2000. Cap.2, p.23-31).

### **3.3. PRINCIPAIS PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DO PTFE**

O PTFE é amplamente empregado nos segmentos químicos e petroquímicos em virtude de sua elevada estabilidade química e térmica, atribuída à forte ligação entre os átomos de carbono e flúor. Quimicamente o PTFE não é afetado pela maioria dos produtos químicos disponíveis no mercado. Termicamente o PTFE tem uma ampla faixa de aplicação em virtude de seu elevado ponto de fusão da fase cristalina (327°C), aliado ao fato da elevada viscosidade do PTFE que não flui mesmo acima do ponto de fusão.

As principais propriedades e aplicações do PTFE estão descritas na tabela 2 e, basicamente, todas as aplicações estão relacionadas com as excelentes características de resistência química, térmica e antiaderência.

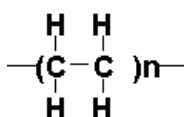
Tabela 2. Principais propriedades e aplicações do PTFE.

<b>Área de aplicação</b>	<b>Propriedade Principal</b>	<b>Uso Típico</b>
Processamento Químico	Resistência Química e Térmica Boa Propriedade Mecânica Propriedades Criogênicas	Gaxetas e Válvulas Tubulação Revestimentos
Elétrica & Comunicação	Baixa Constante Dielétrica Alta resistividade volumétrica / Superficial Resistência a Chama Estabilidade Química	Isolação de fios e cabos Conectores
Automotivo	Baixo coeficiente de atrito Boas propriedades mecânicas Propriedades criogênicas Resistência química	Vedações para direção hidráulica Vedações para ar condicionado Retentores Anéis de amortecedores
Aplicações Domésticas	Estabilidade Térmica Baixa energia de superfície Antiaderência	Revestimento de utensílios domésticos
Aplicações Médicas	Baixa energia de superfície Estabilidade Resistência química	Equipamentos em geral
Construção Civil	Resistência a intempéries Resistência a chama Baixa energia de superfície	Cobertura de estádios de futebol e aeroportos.

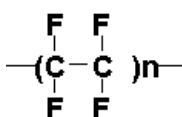
### 3.4. IMPACTOS DO FLÚOR NA LIGAÇÃO C-F NAS PROPRIEDADES DO PTFE

O Flúor (F) é um elemento químico de alta reatividade e de maior eletronegatividade dentre todos os elementos químicos. As mudanças das propriedades dos compósitos onde o Hidrogênio (H) é substituído pelo Flúor (F) podem ser atribuídas nas diferenças entre as ligações C-F e C-H.

Um bom caminho para estudar essas propriedades é explorar as diferenças entre o Polietileno linear (PE) e o Politetrafluoretileno (PTFE), pois suas estruturas químicas são similares, exceto onde todos os hidrogênios foram substituídos por Flúor, conforme demonstra a figura 6.



Polietileno Linear (PE)



Politetrafluoretileno (PTFE)

Figura 6. Estrutura Polimérica do Polietileno Linear (PE) e do Politetrafluoretileno. (PTFE).

Há enormes e significantes diferenças entre a maioria das propriedades do PE e do PTFE, conforme demonstrado na tabela 3. Quatro propriedades são amplamente alteradas:

- PTFE tem uma das menores energias de superfície dentre os polímeros orgânicos.
- PTFE tem a maior resistência química.
- PTFE apresenta elevada resistência térmica.
- O PTFE apresenta ponto de fusão e massa específica que são quase o dobro do PE.

Tabela 3. Principais propriedades do PTFE e do PE.

<b>Propriedades</b>	<b>PTFE</b>	<b>PE</b>
Densidade	2,2 - 2,3	0,92 – 1
Temperatura de Fusão, °C	342 (primeira) 327 (segunda)	105 – 140
Constante Dielétrica (1 kHz)	2,0	2,3
Coeficiente Dinâmico de Fricção	0,04	0,33
Energia de Superfície, dina/g	18	33
Resistência a solvente e produtos químicos	Excelente. Solvente desconhecido	Susceptível a hidrocarbonetos aquecidos
Estabilidade Térmica <sup>(1)</sup> T <sub>½</sub> , °C K <sub>350</sub> , %/min E <sub>atv</sub> , kJ/mol	505 0,000002 339	404 0,008 264
Viscosidade do Fundido <sup>(2)</sup> , Poise	10 <sup>10</sup> - 10 <sup>12</sup>	-
Índice de Refração	1,35	1,51

<sup>(1)</sup> T<sub>½</sub>, é a temperatura onde há perda de 50% do polímero após 30 minutos de aquecimento em vácuo; K<sub>350</sub>, é a taxa de volatilização, por exemplo, perda de peso, a 350°C; E<sub>atv</sub>, é a energia de ativação da degradação térmica.

<sup>(2)</sup> Viscosidade do fundido do PTFE a 380 °C.

A tabela 4 compara as ligações C-F e C-H e sumariza a principais

diferenças nas propriedades eletrônicas e tamanhos do F e H. Em comparação ao F e H as principais diferenças são as seguintes:

- F é mais eletronegativo de todos os elementos.
- F não tem pares de elétrons compartilhados
- F é mais facilmente convertido em F<sup>-</sup>.
- A força de ligação C-F é maior que C-H
- F é maior que H

Tabela 4. Propriedades eletrônicas do H e F.

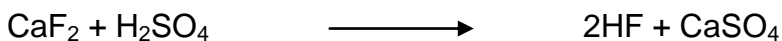
Elemento	Eletronegatividade Pauling	Energia de Ionização, kcal/g atom X <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> > X	Afinidade Eletrônica kcal/g atom X + e <sup>-</sup> > X <sup>-</sup>	Energia de ligação C-X em CX <sub>4</sub> , Kcal/mol	Comprimento da ligação em CX <sub>4</sub> , Å
H (H <sup>+</sup> )	2,1	315,0	17,8	99,5	1,091
F (F <sup>-</sup> )	4,0	403,3	83,5	116	1,317

### 3.5. POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO DO POLITETRAFLUORETILENO (PTFE)

Os principais reagentes e equações da polimerização do PTFE estão descritos abaixo.

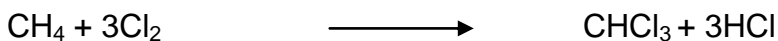
Reagentes: Fluoreto de Cálcio (CaF<sub>2</sub>) / Ácido Hidrofluorídrico (HF) / Clorofórmio (CHCl<sub>3</sub>)

- Preparação do Ácido Fluorídrico

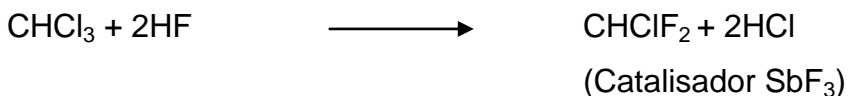




- Preparação do Clorofórmio



- Preparação do Clorodifluormetano (R22)

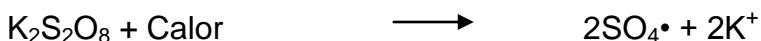


- Preparação do Monômero

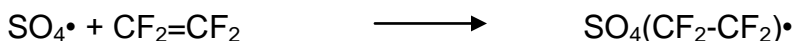


Abaixo está descrito o mecanismo de reação do politetrafluoretileno (PTFE) com iniciação com Persulfato:

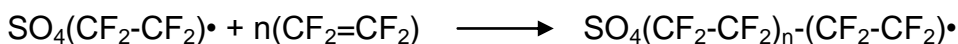
Fragmentos do iniciador ou radicais livres são formados devido à degradação do persulfato sob calor



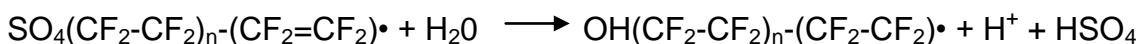
Ocorre a iniciação pela formação de novos radicais livres devido a reação de fragmentos do persulfato com tetrafluoretileno dissolvido na fase aquosa.



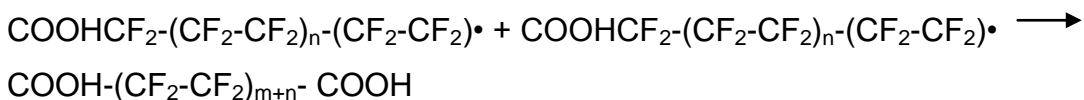
Propagação é o crescimento dos radicais livres da etapa de iniciação pela adição de mais tetrafluoretileno.



Hidrólise dos radicais livres onde o grupo terminal de hidroxil substitui o sulfato.



Terminação é a última etapa antes do crescimento dos radicais livres.



### 3.6. DIFERENÇAS ENTRE PTFE CONVENCIONAL E MODIFICADO

Copolímero de tetrafluoretileno com pequenas quantidades de outros monômeros fluorados são conhecidos como Politetrafluoretileno (PTFE) modificado. As resinas de PTFE modificado exibem reduzida deformação sob carga, como apresentado na tabela 5 e no gráfico da figura 7. Reduções significantes na deformação sob carga também são encontradas principalmente em elevadas temperaturas.

Tabela 5. Propriedades do PTFE modificado e convencional.

Propriedade	Método de Teste	Unidade	PTFE Modificado	PTFE Convencional
Resistência a Tração na Ruptura	ASTM D 4894	psi	4500	4500
Alongamento na Ruptura	ASTM D 4894	%	450	375
Deformação sobre carga (creep) 23°C 500 psi 1000 psi 2000 psi	ASTM D 695	%	0.2 0.4 3.2	0.7 1.0 8.2
Deformação sobre carga (creep) - DMA 1000 psi a 25°C 500 psi a 100°C 200 psi a 200°C	ASTM D 695	%	5.3 5.4 3.6	6.7 8.5 6.4
Vazios	FTIR	%	Moldagem por Compressão: 0 a 0.5	Moldagem por Compressão: 0 a 1.5 Extrusão RAM: 1.0 a 5.0

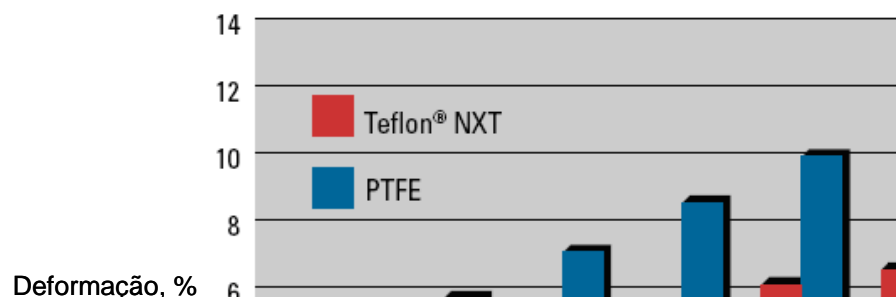
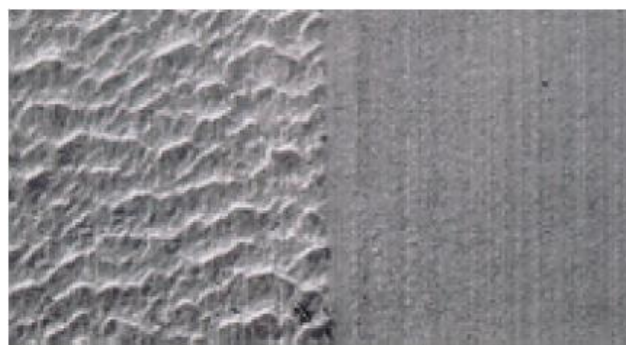


Figura 7. Deformação Permanente do PTFE Modificado (Teflon® NXT) e do PTFE Convencional a 500 psi e 100°C.

O PTFE modificado também apresenta uma quantidade de vazios bem inferiores ao PTFE convencional, como demonstrado na tabela 5. O resultado disso é um nível de porosidade bastante inferior que reflete também no acabamento superficial mostrado na figura 8, que apresenta a microestrutura do PTFE modificado e do convencional. A microestrutura do PTFE modificado é menos rugosa (menos vazios) que também reflete na diminuição da rugosidade das peças confeccionadas com esse polímero (E.I DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY. A New High-Performance Solution for Tough Design Problem, 1999).



**Conventional PTFE**

**Teflon® NXT**

Figura 8. Microestrutura de um filme de PTFE convencional e PTFE modificado.

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1. MATERIAIS

a) Polímeros de politetrafluoretileno convencional.

- Descrição: PTFE 7A

- Fabricante: DuPont

- Especificação: a especificação do PTFE 7A (PTFE convencional) está descrito na tabela 6.

Tabela 6. Especificação do PTFE 7A.

Propriedade	Método de Teste ASTM	Unidade	Valor
Densidade da massa	D 4894	g / L	460
Encolhimento	D 4894	%	3,4
Tamanho médio de partícula	D 4894	µm	34
Massa específica padrão	D 4894		2,16
Ponto de fusão (primeira fusão)	D 4894	°C	342
Ponto de fusão (segunda fusão)	D 4894	°C	327
Resistência a tração	D 4894	MPa	34,5
Alongamento	D 4894	%	375

b) Polímeros de politetrafluoretileno modificado

- Descrição: PTFE NXT 75

- Fabricante: DuPont

- Especificação: a especificação do PTFE NXT 75 (PTFE modificado) está descrito na tabela 7.

Tabela 7. Especificação do PTFE NXT 75.

Propriedade	Método de Teste ASTM	Unidade	Valor
Densidade da massa	D 4894	g / L	440
Encolhimento	D 4894	%	4,7
Tamanho médio de partícula	D 4894	µm	33
Massa específica padrão	D 4894		2,17
Ponto de fusão (primeira fusão)	D 4894	°C	338
Ponto de fusão (segunda fusão)	D 4894	°C	323
Resistência a tração	D 4894	MPa	31,5
Alongamento	D 4894	%	500

c) Carga: Bronze (60% em peso, tolerância:  $\pm 5\%$ )

- Descrição: Bronze não oxidante

- Fabricante: Carl Schlenk A.G.

- Especificação: Bronze irregular 88/10/2. Composição: 88% cobre, 10% estanho e 2% zinco.

#### **4.2. PREPARAÇÃO DO COMPÓSITO DE PTFE COM 60% DE BRONZE**

Os compósitos de Politetrafluoretilenos utilizados neste trabalho foram preparados na fábrica da Dupont nos Estados Unidos. O compósito de PTFE com 60% de bronze com tolerância de  $\pm 5\%$  é um produto comercial e para esse trabalho foram preparados 10 kg de cada formulação (PTFE convencional e modificado), nas mesmas condições de fabricação, em equipamentos de laboratório, para melhor avaliação dos resultados. Os compósitos foram fabricados com Politetrafluoretileno polimerizado pelo processo de polimerização por suspensão, como são conhecidos os polímeros de Politetrafluoretileno granulares.

Bronze é a mais popular carga metálica. Grandes quantidades de bronze (40 – 60% em peso) reduzem a deformação sobre carga e aumentam a condutividade elétrica e térmica dos compósitos de Politetrafluoretileno. Essas duas características são extremamente importantes quando as peças fabricadas com esses compósitos são submetidas a cargas em temperaturas extremas.

Bronze é uma liga metálica de cobre e estanho sendo atacada por ácidos e bases. Ela também é oxidada e apresenta descoloração durante o processo de sinterização dos compósitos de Politetrafluoretilenos, no entanto, as propriedades não são afetadas. Bronze não oxidante também poder ser utilizado na fabricação desses compósitos de Politetrafluoretilenos.

A etapa inicial para a fabricação dos compósitos de Politetrafluoretilenos é a mistura da carga com o polímero por 15 minutos em um misturador cilíndrico, marca Winkworth, modelo RT 10 (dimensões A= 980 mm; B= 1200 mm; C= 790 mm e D= 870mm), conforme indicado na figura 9, provocando a mistura da carga com o polímero.

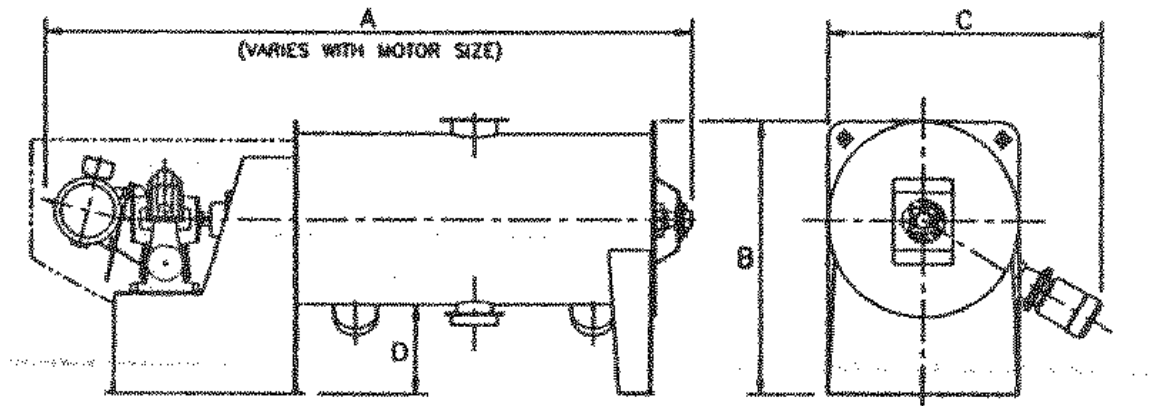


Figura 9. Misturador cilíndrico para composto de PTFE.

### 4.3. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras dos compósitos de Politetrafluoretlenos foram preparadas através do processo de moldagem por compressão. Esse processo consiste basicamente em duas etapas: compressão e sinterização.

A compressão consiste na compactação do pó de Politetrafluoretileno dentro de um molde à temperatura ambiente. Para o compósito de Politetrafluoretileno com 60% de bronze a pressão de compactação é de 450 kgf/cm<sup>2</sup>.

O processo de compactação é extremamente importante, pois é nessa etapa que se dá a forma da peça com o aumento da massa específica e a remoção do ar dentro e entre as partículas do Politetrafluoretileno. Por essa razão, a velocidade de descida do pistão da prensa deve ser lenta e controlada para que haja tempo suficiente para a remoção do ar através das saídas de ar constantes no molde de compactação. Para as amostras em questão foi utilizada a velocidade de 25 mm / minuto.

O processo de compactação foi realizado em temperatura controlada entre 21°C e 25 °C devido à transição e expansão térmica do Politetrafluoretileno que ocorre a 19°C, como demonstrada na figura 10 (E.I DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY. Compression Moulding Technical Information, 1995).

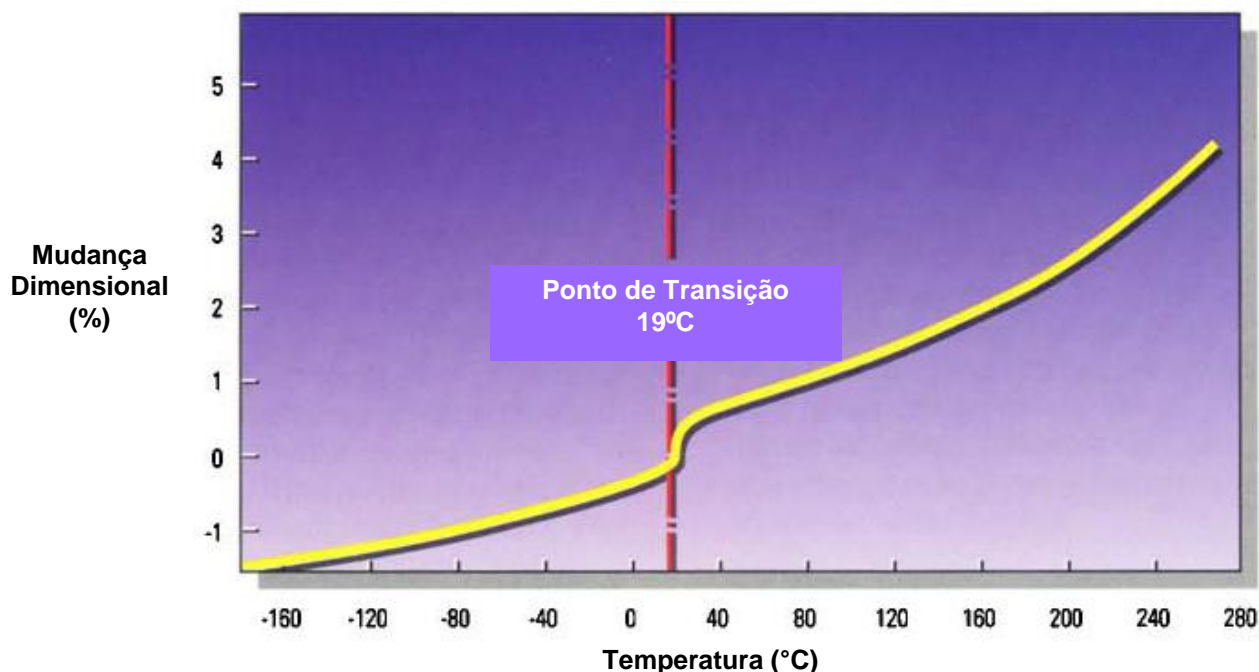


Figura 10. Ponto de transição e expansão térmica do PTFE.

O processo de sinterização consiste em aquecer o compósito de Politetrafluoretileno com bronze a uma temperatura de 360°C. O Politetrafluoretileno é um excelente isolante térmico. Sua condutividade térmica é da ordem de 0,25 W/mK. Essa condutividade é 2000 vezes menor que a do cobre e impacta diretamente no processo de sinterização. A maneira mais comum de promover calor a peça de Politetrafluoretileno é através da circulação de ar quente submetida dentro do forno de aquecimento elétrico ou a gás.

As amostras foram sinterizadas em forno de câmara, marca Engefor e modelo FP 1950, e submetidas a uma taxa de aquecimento de 50°C/h, respeitando um patamar de 5 horas na temperatura de sinterização de 375°C, seguido de um resfriamento controlado de 50°C/h. A figura 11 demonstra o ciclo de sinterização aplicado nas amostras de Politetrafluoretileno. O tempo total de sinterização foi de 19 horas.



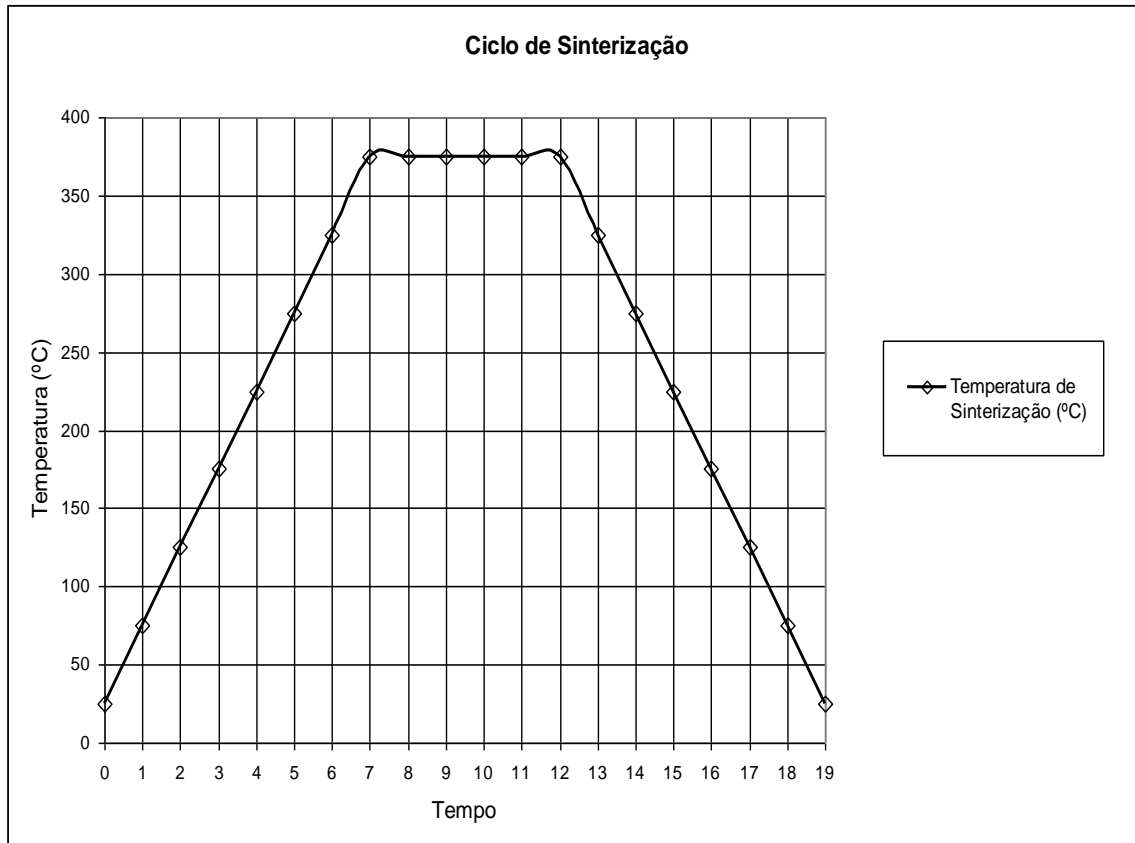


Figura 11. Ciclo de Sinterização das amostras de Politetrafluoretileno.

O processo de sinterização consiste em promover a coalescência entre as partículas do compósito de PTFE conferindo as propriedades físicas do material. Por essa razão, a taxa de aquecimento e o tempo de sinterização são fundamentais para garantir a coalescência completa das partículas. O processo de coalescência das partículas de PTFE está demonstrado na figura 12.

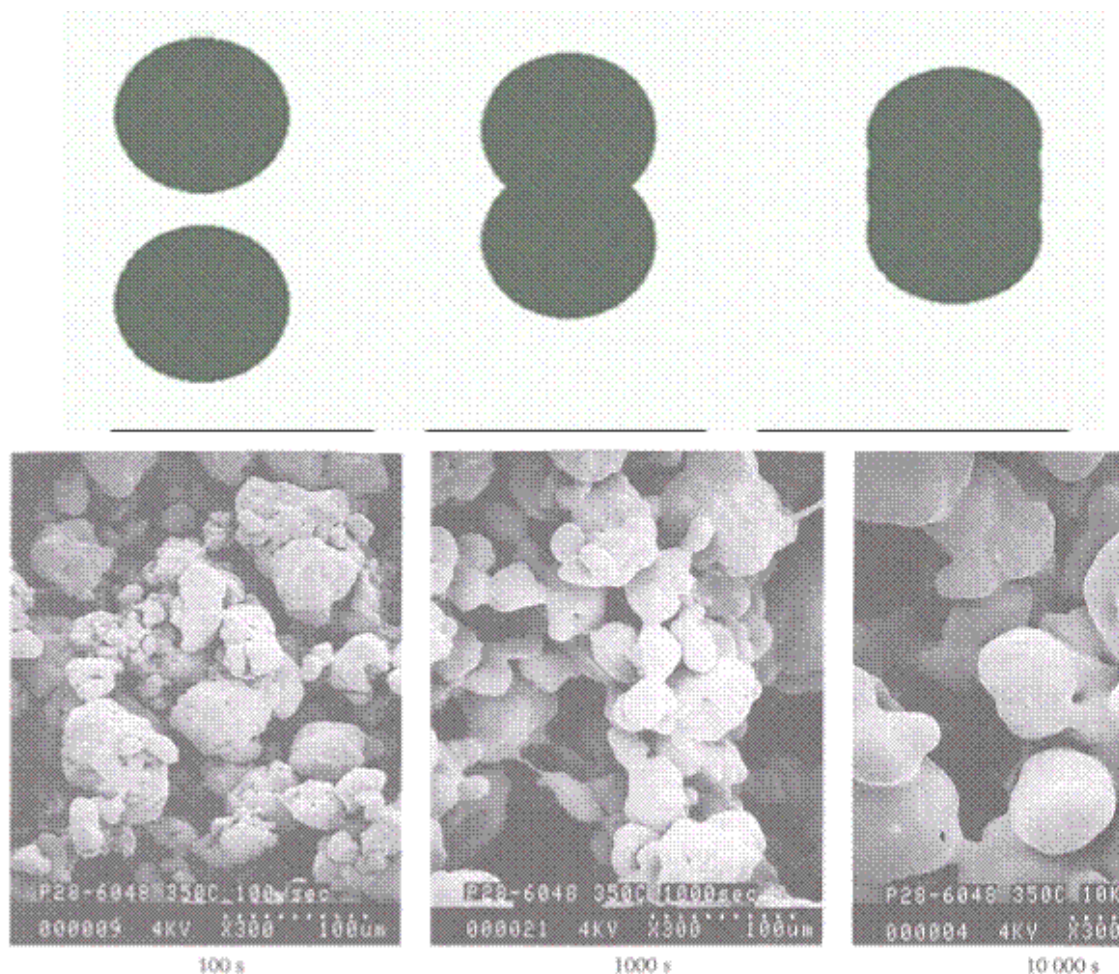


Figura 12. Processo de coalescência das partículas de PTFE.

#### 4.4. MÉTODOS DE ANÁLISES

##### 4.4.1. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Termogravimetria é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada.

O termo Análise Termogravimétrica (TGA) é comumente empregado, particularmente em polímeros, no lugar de TG por ser seu precedente histórico e para minimizar a confusão verbal com Tg, a abreviação da temperatura de transição vítrea.

Dentre as inúmeras aplicações existentes da termogravimetria destacam-se:

- Calcinação e torrefação de minerais;
- Corrosão de materiais em várias atmosferas;
- Curvas de adsorção e desadsorção;
- Decomposição de materiais explosivos;
- Degradação térmica oxidativa de substâncias poliméricas;
- Desenvolvimento de processos gravimétricos analíticos (peso constante);
- Decomposição térmica ou pirólise de materiais orgânicos, inorgânicos e biológicos;
- Destilação e evaporação de líquidos;
- Determinação da pressão de vapor e entalpia de vaporização de aditivos voláteis;
- Determinação da umidade, volatilidade, e composição de cinzas;
- Estudo da cinética das reações envolvendo espécies voláteis;
- Estudo da desidratação e da higroscopicidade;
- Identificação de polímeros novos, conhecidos e intermediários;
- Propriedades magnéticas como temperatura Curie, suscetibilidade magnética;
- Reações no estado sólido que liberam produtos voláteis;

O equipamento utilizado na análise termogravimétrica é basicamente constituído por uma microbalança, um forno, termopares e um sistema de fluxo de gás. A figura 13 apresenta um desenho detalhado deste instrumento (RODRIGUES, G.V e MARCHETTO, O. Apostila de Análises Térmicas. Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Mecânica, 2002. Cap.2, p.9-11).

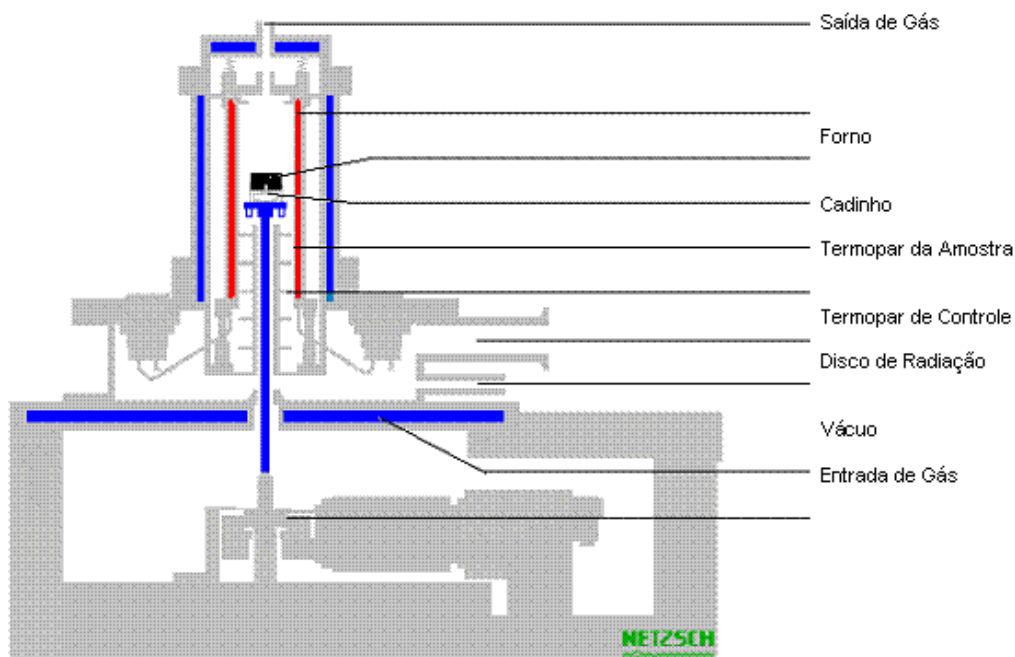


Figura 13. Desenho detalhado de um equipamento de TGA.

#### 4.4.2. ANÁLISE DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

DSC é a técnica na qual dois cadinhos são dispostos sobre uma base de um metal altamente condutor, geralmente platina. A amostra e a referência são, então, aquecidas pelo mesmo sistema de fornecimento de energia. Cada vez que a amostra reage um fluxo de energia se estabelece entre os cadinhos através da base de platina.

Existem dois tipos de equipamentos que realizam a Calorimetria Diferencial de Varredura, o primeiro é denominado de DSC de compensação de energia e o segundo de DSC de fluxo de calor.

No DSC por compensação de energia a amostra e a referência são colocadas em compartimentos diferentes com fontes de aquecimento individuais, onde a temperatura e a energia são monitoradas e geradas por filamentos de platina idênticos, atuando assim como termômetros resistivos e aquecedores.

O equipamento inicialmente desenvolvido e que dá nome à técnica é chamado de DSC por “compensação de energia”, desenvolvido por Perkin-Elmer Co em 1964.

Esta técnica mantém constante o calor fornecido. Porém, ao invés de medir a diferença de temperatura entre a amostra e a referência durante a reação, um sistema de controle aumenta imediatamente a energia fornecida para a amostra quando o processo é endotérmico, e aumenta a energia fornecida para a referência quando o processo é exotérmico, conservando assim a amostra e a referência com a mesma temperatura. A figura 14 apresenta o diagrama esquemático dos compartimentos do DSC por compensação de energia.

Um gráfico da energia fornecida pelos aquecedores é formado, possibilitando quantificar as transformações uma vez que a compensação de calor é proporcional à energia envolvida na reação

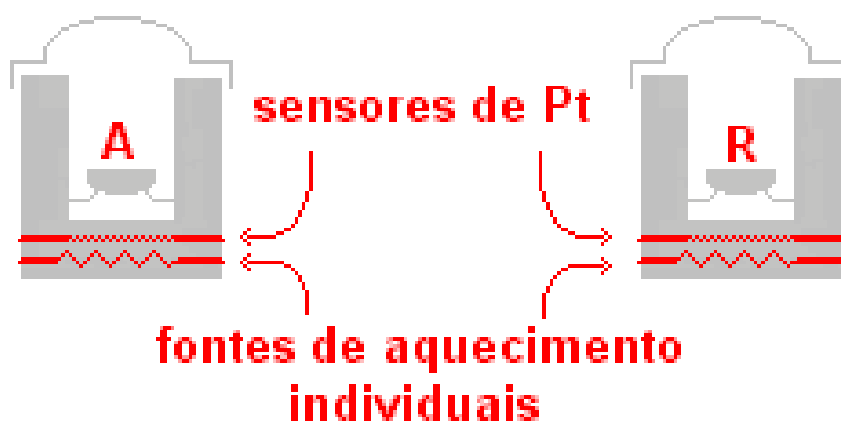


Figura 14. Diagrama esquemático dos compartimentos do equipamento de DSC por compensação de energia.

O segundo tipo de instrumento é chamado de DSC por fluxo de calor. No forno os cadinhos são dispostos sobre uma base de um metal altamente condutor, geralmente platina conforme demonstrado na figura 15. A amostra e a referência são então aquecidas pelo mesmo sistema de fornecimento de energia. Cada vez que a amostra reage um fluxo de energia se estabelece entre os

cadinhos através da base de platina. Os dados na forma de potencial elétrico [ $\mu\text{V}$ ] correspondente ao aumento da temperatura de ambos os cadinhos no interior do forno devem aumentar linearmente e simetricamente.

O fluxo é então mensurado através dos sensores de temperatura posicionados sob cada cadinho, obtendo assim um sinal proporcional à diferença de capacidade térmica entre a amostra e a referência (RODRIGUES, G.V e MARCHETTO, O. Apostila de Análises Térmicas. Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Mecânica, 2002. Cap.3, p.20-22).

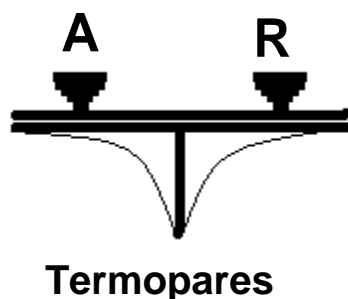


Figura 15. Esquema de termopares do equipamento de DSC por fluxo de calor.

#### 4.4.3. ENSAIOS RESISTÊNCIA À TRAÇÃO E ALONGAMENTO

As propriedades mecânicas compreendem a resposta dos materiais às influências mecânicas externas, manifestadas pela capacidade de desenvolverem deformações reversíveis e irreversíveis, e resistirem à fratura. Essas características dos são geralmente avaliadas por meio de ensaios, que indicam dependências tensão-deformação, que todavia são insuficientes para descrever os materiais poliméricos, também a nível molecular. Assim, as características dos polímeros, que se refletem nas suas propriedades mecânicas, podem ser quantificadas através de métodos cujo empirismo é contrabalançando pelo rigor das condições, estabelecidas nas normas técnicas. As propriedades mecânicas mais importantes decorrem de processos onde há grandes relaxações moleculares, como relaxação sob tensão, escoamento sob peso constante e histerese. Essas relaxações dependem muito da temperatura,

da capacidade de desenvolver deformações reversíveis pronunciadas, que são maiores em elastômeros, bem como da íntima correlação entre processos mecânicos e químicos.

As propriedades elásticas são características importantes da resistência dos materiais. O corpo de prova é estendido a uma velocidade padrão constante até a sua ruptura. A resistência à tração é avaliada pela carga aplicada por unidade de área no momento da ruptura. O alongamento representa aumento percentual do comprimento da peça sob tração, no momento da ruptura. O módulo de elasticidade ou módulo de Young é medido pela razão entre a tensão e a deformação, dentro do limite elástico, em que a deformação é totalmente reversível e proporcional à tensão.

Deformação Elástica: para a maioria dos metais que são solicitados em tração e com níveis de tensão relativamente baixos, a tensão e a deformação são proporcionais de acordo com a relação abaixo.

$$\sigma = E\epsilon$$

Esta é a conhecida lei de Hooke uniaxial e a constante de proporcionalidade “E” é o módulo de elasticidade, ou módulo de Young.

As deformações elásticas não são permanentes, ou seja, quando a carga é removida, o corpo retorna ao seu formato original. No entanto, a curva tensão-deformação não é sempre linear, como por exemplo, no ferro fundido cinzento, concreto e polímeros.

Até este ponto, assume-se que a deformação elástica é independente do tempo, ou seja, quando uma carga é aplicada, a deformação elástica permanece constante durante o período em que a carga é mantida constante. Também é assumido que após a remoção da carga, a deformação é totalmente recuperada, ou seja, a deformação imediatamente retorna para o valor zero.

Na região onde a Lei de Hooke é válida (regime elástico linear) o módulo de Young pode ser obtido pelo coeficiente angular do gráfico tensão-deformação. Para materiais cuja porção inicial elástica da curva tensão-deformação não é linear (por exemplo, ferro fundido cinzento e concreto), não é possível determinar o módulo de Young pelo coeficiente angular. Nestes casos, tanto o

módulo tangente quanto o módulo secante são normalmente usados. Módulo tangente é tomado como sendo a inclinação da curva tensão-deformação em um nível de tensão específico, enquanto que o módulo secante representa a inclinação de uma secante traçada a partir da origem até um dado ponto da curva.

**Deformação Plástica:** acima de certa tensão, os materiais começam a se deformar plasticamente, ou seja, ocorrem deformações permanentes. O ponto na qual estas deformações permanentes começam a se tornar significativas é chamado de limite de escoamento.

Para metais que possuem transição gradual do regime elástico para os polímeros, as deformações plásticas se iniciam no ponto na qual a curva tensão-deformação deixa de ser linear, sendo este ponto chamado de limite de proporcionalidade (ou tensão limite-elasticidade). No entanto, é difícil determinar este ponto precisamente. Como consequência, criou-se uma convenção na qual é construída uma linha reta paralela à porção elástica, passando pela deformação de 0,2% da deformação total. A tensão correspondente à intersecção desta linha com a curva tensão-deformação é o limite de escoamento (ou tensão de cedência).

Durante a deformação plástica, a tensão necessária para continuar a deformar um metal aumenta até um ponto máximo, chamado de limite de resistência à tração, na qual a tensão é a máxima na curva tensão-deformação de engenharia. Isto corresponde a maior tensão que o material pode resistir; se esta tensão for aplicada e mantida, o resultado será a fractura. Toda a deformação até este ponto é uniforme na seção. No entanto, após este ponto, começa a se formar uma estricção, na qual toda a deformação subsequente está confinada e, é nesta região que ocorrerá ruptura. A tensão que corresponde a fractura é chamada de limite de ruptura.

Para os compósitos de PTFE com 60% de bronze, as análises de resistência a tração e alongamento foram realizadas de acordo a norma ASTM D 4894 e ASTM D 638. O equipamento utilizado foi um Instron modelo 3367 e célula de carga de 1kN, conforme figura 16.



Os corpos de prova foram estampados a partir de uma película retirada das amostras compactadas e sinterizadas dos compósitos de PTFE com 60% de bronze.



Figura 16. Equipamento Instron modelo 3367 e célula de carga de 1kN.

## **5. RESULTADOS**

### **5.1. RESULTADOS DAS ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TGA)**

De acordo com a metodologia foram realizados ensaios de termogravimetria (TGA) para estudar as temperaturas de degradação dos polímeros de Politetrafluoretileno convencionais e modificados e a confirmação da porcentagem de reforço de bronze nos compósitos. Os resultados são mostrados na tabela 6 para o Politetrafluoretileno modificado e na tabela 9 para o Politetrafluoretileno convencional.

Para a realização dessas análises foi utilizado o equipamento TGA modelo Q50 V5.3 do fabricante TA Instruments.

Foram analisadas 10 amostras de cada compósito de 20 mg cada uma. As amostras foram submetidas a uma taxa de aquecimento de 10°C / min, sob

atmosfera inerte de nitrogênio (N<sub>2</sub>), sendo que a temperatura inicial das análises sempre foi a temperatura ambiente e a temperatura máxima atingida foi de 850°C.

Ambos os compósitos apresentaram comportamento similares, apresentando início de perda de massa a 500°C e tendo a pirólise finalizada a 650°C. Após essa temperatura não se observou nenhuma alteração, restando somente o reforço de aproximadamente 60% de bronze no recipiente do equipamento referente a uma amostra de compósito de PTFE convencional com 60% de bronze e outra de PTFE modificado com 60% de bronze conforme demonstrado nas figuras 17 e 18, respectivamente.

#### Análise de TGA do compósito de PTFE convencional com 60% de bronze

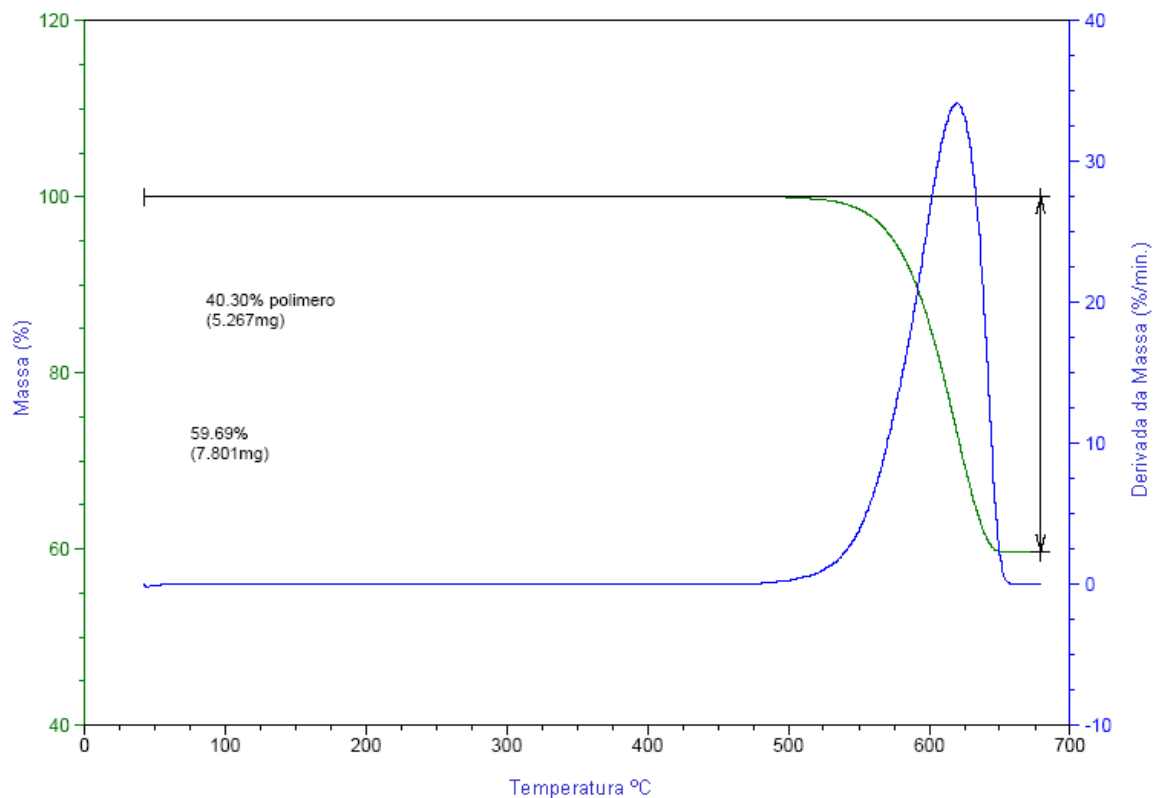


Figura 17. Gráfico da análise de TGA da amostra de PTFE convencional com 60% de bronze.

Para o gráfico da análise de TGA da amostra de PTFE convencional com 60% de bronze apresentado na figura 17 onde se tem a variação de massa em função da temperatura, observa-se boa estabilidade da fase polimérica do compósito até cerca de 500 °C e, acima deste valor, ocorre a perda de massa gradativa, em virtude do aumento da temperatura do forno do equipamento de TGA, até aproximadamente 650 °C quando é observada uma estabilização na curva da análise de TGA. A partir da temperatura de 650 °C até a temperatura final da análise de 850 °C não ocorre nenhuma alteração de massa, estabilizando aproximadamente a 60% da massa, o que representa ausência da fase polimérica restando somente a carga de bronze.

Ressalta-se que este procedimento foi efetuado para as 10 amostras do compósito de PTFE convencional com 60% de bronze e os respectivos resultados encontram-se na tabela 8.

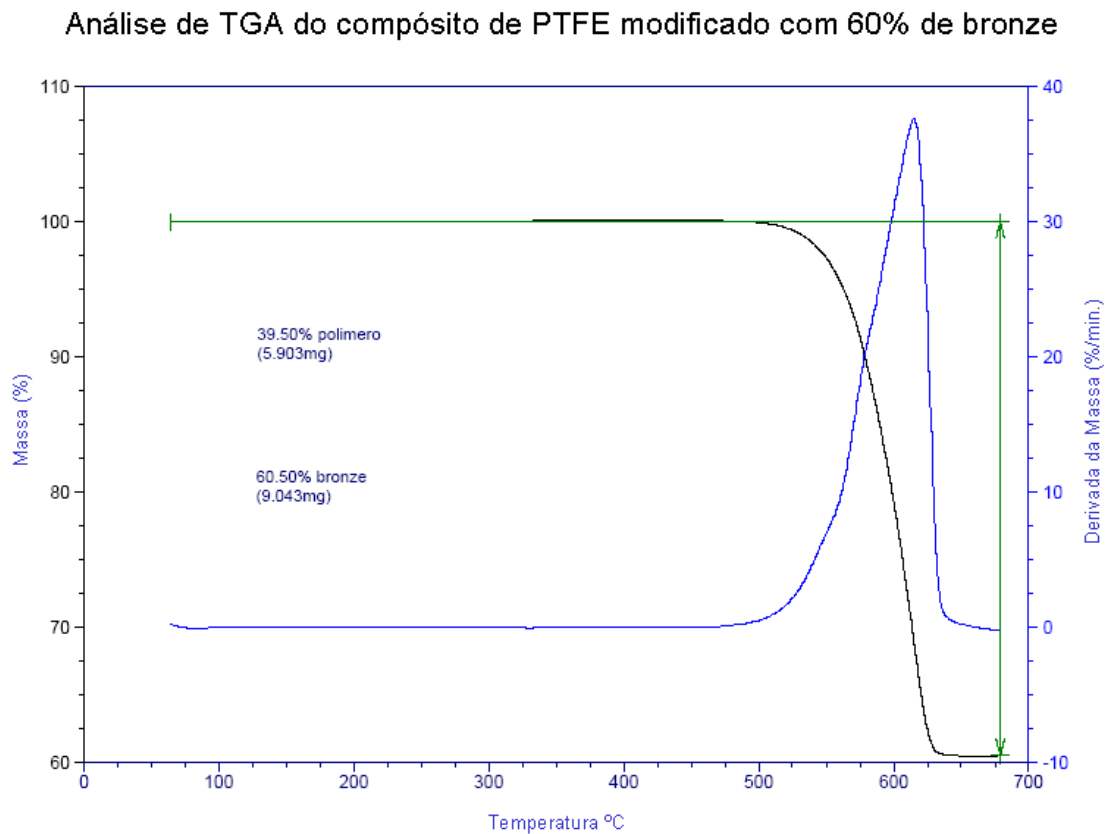


Figura 18. Gráfico da análise de TGA da amostra de PTFE modificado com 60% de bronze.

Para as análises de TGA das amostras de PTFE modificado com 60% de bronze, o comportamento da curva de TGA foi similar as amostras de PTFE convencional com 60% de bronze. A figura 18 apresenta a curva de termogravimetria de uma amostra de PTFE modificado com 60% de bronze, também apresentada através da variação da massa em função da temperatura, onde se observa a queda da massa em função da elevação da temperatura até 650 °C e posterior estabilização até a temperatura final da análise de 850 °C, conforme estabelecida na metodologia de análise.

A tabela 8 descreve os resultados das análises de termogravimetria (TGA) das 10 amostras realizadas para o compósito de PTFE convencional com 60% de bronze.

Tabela 8. Resultado de análise termogravimétrica (TGA) do compósito de PTFE convencional com 60% de bronze.

Teste	PTFE Convencional (%)	% Bronze
1	40,12	59,88
2	40,44	59,55
3	39,05	60,95
4	40,30	59,69
5	40,76	59,24
6	40,15	59,85
7	39,94	60,06
8	40,27	59,73
9	40,28	59,72
10	40,38	59,61

A tabela 8 demonstra que as 10 amostras analisadas apresentaram porcentagem da fase polimérica ao redor de 40% politetrafluoretileno (PTFE) convencional e aproximadamente 60% de carga de bronze.

Tabela 9. Resultado de análise termogravimétrica (TGA) do compósito de PTFE modificado com 60% de bronze.

Teste	PTFE Modificado (%)	% Bronze
1	39,56	60,44
2	40,07	59,94
3	37,63	58,65
4	39,65	60,35
5	35,42	64,62
6	39,25	60,75
7	39,50	60,50
8	39,96	60,04
9	39,86	60,14
10	39,43	60,57

A tabela 9 descreve os resultados das análises de termogravimetria (TGA) das 10 amostras realizadas para o compósito de PTFE convencional com 60% de bronze.

Observa-se que os resultados apresentados na tabela 9 demonstram que as 10 amostras analisadas apresentaram porcentagem da fase polimérica ao redor de 40% politetrafluoretileno (PTFE) modificado e aproximadamente 60% de carga de bronze. A amostra de número 5 apresentou porcentagem da fase polimérica de 35,42% de PTFE modificado e 64,62% de bronze. Essa maior quantidade de bronze comparada com as demais amostras do compósito de PTFE modificado com bronze está dentro da especificação de mercado para esse compósito onde a variação da carga de bronze pode variar dentro da faixa de  $\pm 5\%$ .

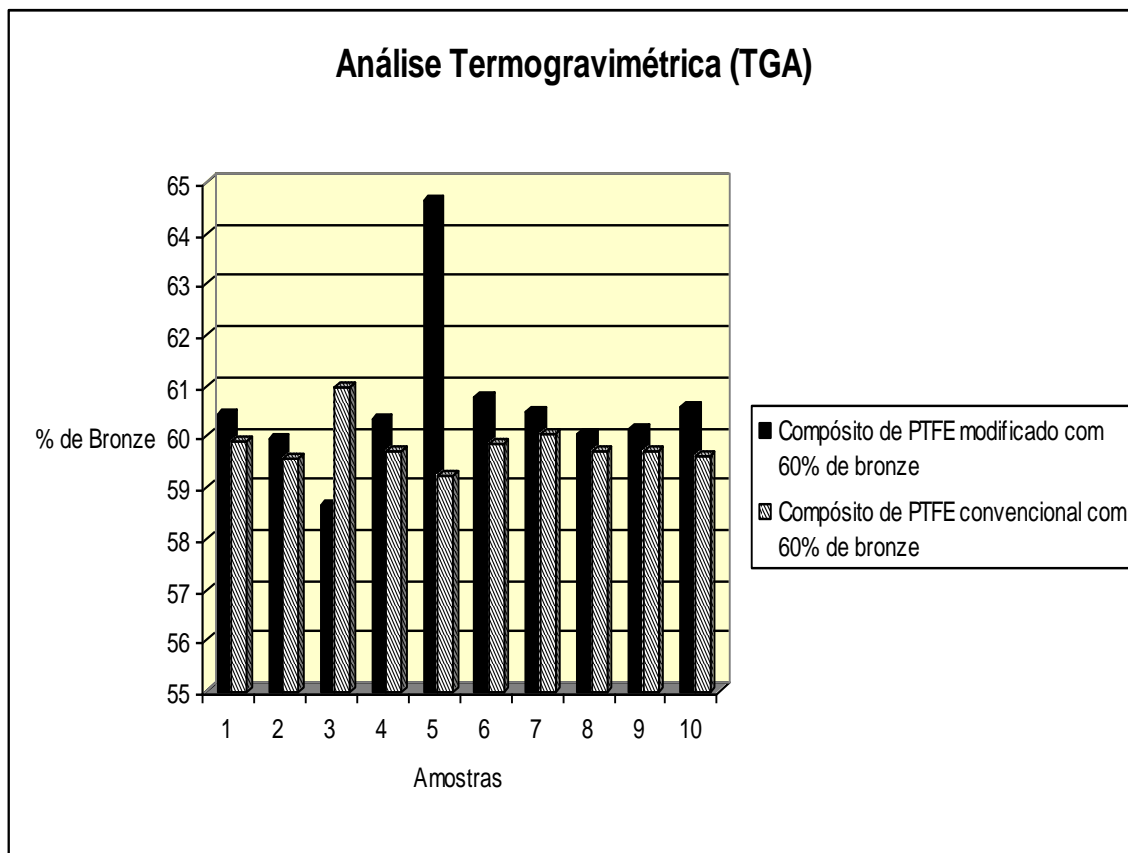


Figura 19. Resultado de análise termogravimétrica (TGA) dos compósitos de PTFE com 60% de bronze.

A figura 19 apresenta graficamente os resultados das análises de termogravimetria (TGA) do compósito de PTFE modificado com 60% de bronze e do compósito de PTFE convencional com 60% de bronze. O gráfico evidencia que a amostra de número 5 do compósito de PTFE modificado com 60% de bronze apresentou uma porcentagem de bronze superior a média das demais amostras. Apesar da porcentagem de bronze da amostra de número 5 do compósito de PTFE modificado com 60% de bronze ser superior as demais amostras, a mesma ainda está dentro da faixa de tolerância de 5 % acima do valor nominal, portanto, essa amostra não foi descartada e permaneceu dentro do escopo desse trabalho.

## **5.2. RESULTADOS DAS ANÁLISES DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)**

Para este trabalho, as transformações térmicas do compósito de politetrafluoretileno modificado e convencional com 60% de bronze foram avaliadas utilizando a técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) por fluxo de calor.

O ciclo de utilizado para analisar as amostras consistiu na estabilização da temperatura a 100°C seguido de aquecimento até 400°C a uma taxa de aquecimento de 10°C / minuto. Quando a temperatura de 400°C é atingida, ela é mantida nesse patamar por 1 minuto seguido de um resfriamento a uma taxa de 10°C / minuto até 100°C. Um novo patamar de 1 minuto é mantido nessa temperatura de 100°C e a amostra é novamente submetida a um aquecimento até 400°C a uma taxa de aquecimento de 10°C / minuto.

O objetivo da utilização desse ciclo é observar as transformações endotérmicas de fusão e exotérmicas de recristalização da fase cristalina. As temperaturas de 100°C (temperatura de estabilização inferior) e 400°C (temperatura de estabilização superior) foram definidas com base nas análises termogravimétricas que demonstraram que abaixo de 100°C nenhuma transformação relevante para esse estudo ocorreria e, até 400°C, o compósito de politetrafluoretileno com 60% de bronze não sofreria nenhuma degradação térmica importante.

As análises indicaram que o compósito de politetrafluoretileno modificado com 60% de bronze apresentou temperatura de fusão da fase cristalina na faixa de 339°C (primeira fusão) e temperatura de recristalização na faixa de 308°C. O compósito de politetrafluoretileno convencional com 60% de bronze apresentou temperatura de fusão da fase cristalina na faixa de 345°C (primeira fusão) e temperatura de recristalização na faixa de 316°C. As figuras 18 e 19 são as análises de DSC para os compósitos de Politetrafluoretlenos modificado e convencional, respectivamente.

A partir da segunda fusão, a temperatura de fusão da fase cristalina do compósito de Politetrafluoretileno modificado com bronze foi de 323°C e de 327°C para o compósito de Politetrafluoretileno convencional com bronze. Esse fenômeno ocorre devido à elevada cristalinidade que esses polímeros são fornecidos pelos fabricantes (aproximadamente 90% de cristalinidade, conforme informação do fabricante do polímero de politetrafluoretileno). A partir da segunda fusão a cristalinidade reduz para aproximadamente 50% e a temperatura de fusão da fase cristalina também reduz para os patamares informados acima.

#### Análise de DSC do compósito de PTFE modificado com 60% de bronze

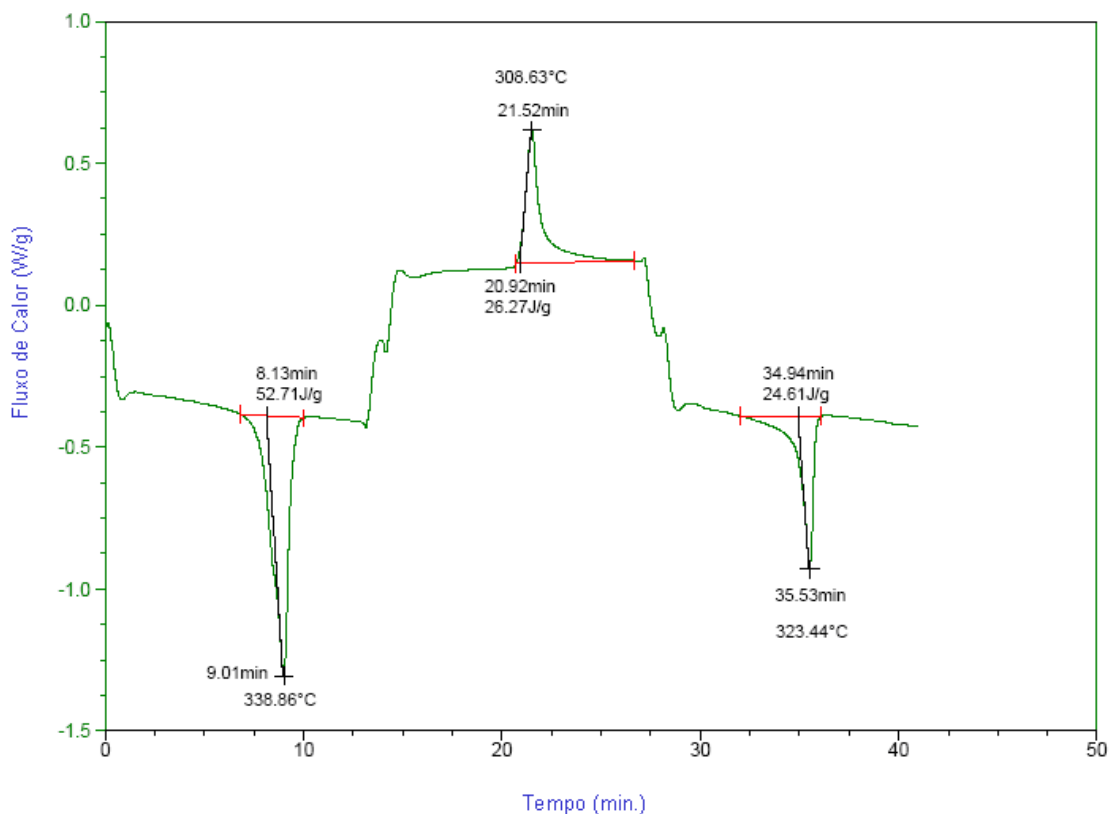


Figura 20. Gráfico da análise de DSC da amostra de PTFE modificado com 60% de bronze.



A figura 20 apresenta o gráfico de uma amostra do compósito de PTFE modificado com 60% de bronze onde se tem o fluxo de calor em W/g em função do tempo em minutos. De acordo com a metodologia, foi aplicada uma taxa de aquecimento constante de 10 °C por minuto até a temperatura de 400 °C.

Durante essa etapa observa-se um pico endotérmico que se inicia em 8,13 minutos, o que representa o início da primeira fusão da fase cristalina do compósito de PTFE modificado com 60% de bronze. A fusão completa da fase cristalina do compósito de PTFE modificado com 60% de bronze ocorre com 9,01 minutos onde se registra a temperatura de fusão de 338,86 °C. Todo esse processo da primeira fusão da fase cristalina do compósito de PTFE modificado com 60% de bronze resultou em 52,71 J/g de energia absorvida.

Após a temperatura atingir 400 °C, foi respeitado um patamar de 1 minuto antes de ter início ao resfriamento a uma taxa constante de 10 °C por minuto até 100 °C.

Durante essa etapa observa-se um pico exotérmico que se inicia em 20,92 minutos, o que representa o início da recristalização da fase cristalina do compósito de PTFE modificado com 60% de bronze. A recristalização completa da fase cristalina do compósito de PTFE modificado com 60% de bronze se completa com 21,52 minutos onde se registra a temperatura de recristalização de 308,63 °C. Todo o processo de recristalização do compósito de PTFE modificado com 60% de bronze resultou em 26,27 J/g de energia liberada.

Após a temperatura atingir 100 °C, foi respeitado um patamar de 1 minuto antes de ter início a um novo aquecimento a uma taxa constante de 10 °C por minuto até 400 °C.

Durante essa etapa observa-se um pico endotérmico que se inicia em 34,94 minutos, o que representa o início da segunda fusão da fase cristalina do compósito de PTFE modificado com 60% de bronze. A fusão completa da fase cristalina do compósito de PTFE modificado com 60% de bronze ocorre com 35,53 minutos onde se registra a temperatura de fusão de 323,44 °C. Todo esse processo da segunda fusão da fase cristalina do compósito de PTFE modificado com 60% de bronze resultou em 24,01 J/g de energia absorvida.

Observa-se no gráfico da análise de DSC da amostra de PTFE modificado com 60% de bronze que o pico endotérmico gerado durante o processo da primeira fusão da fase cristalina do compósito de PTFE modificado com 60% de bronze foi maior que o pico gerado durante o processo da segunda fusão da fase cristalina.

Para o primeiro pico de endotérmico se observa energia absorvida de 52,71 J/g e para o segundo pico endotérmico se observa energia absorvida de 24,01 J/g. Essa maior quantidade de energia absorvida no primeiro pico de fusão da fase cristalina do compósito de PTFE modificado com 60% de bronze reflete a elevada cristalinidade do PTFE modificado fornecido pelo fabricante (aproximadamente 90% de cristalinidade).

Após o aquecimento e resfriamento controlados da amostra a uma taxa de 10 °C há uma redução da cristalinidade que se estabiliza em torno de 50%, conforme informação do fornecedor do PTFE modificado, que é exemplificada pela proximidade das energias liberadas e absorvidas nos picos, exotérmico de recristalização e endotérmico da segunda fusão da fase cristalina, respectivamente.

O mesmo efeito é observado com a temperatura de fusão do primeiro pico que apresenta temperatura de 338,86 °C comparada com a temperatura de fusão do segundo pico que apresenta temperatura de 323,44 °C.

Ressalta-se que este procedimento (medidas de DSC) foi efetuado para as 10 amostras do compósito de PTFE modificado com 60% de bronze e os respectivos resultados encontram-se na tabela 10.

## Análise de DSC do compósito de PTFE convencional com 60% de bronze

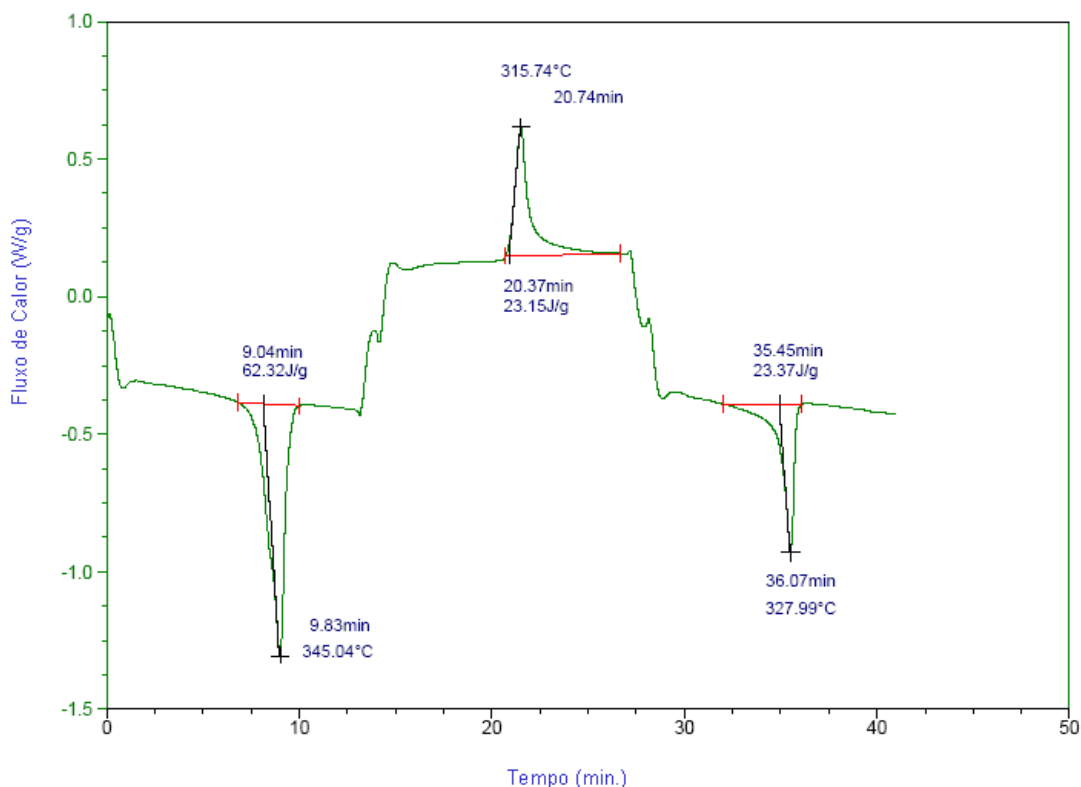


Figura 21. Gráfico da análise de DSC da amostra de PTFE convencional com 60% de bronze.

A figura 21 apresenta o gráfico de uma amostra do compósito de PTFE convencional com 60% de bronze onde se tem o fluxo de calor em W/g em função do tempo em minutos (mesmo padrão de gráfico utilizado para o compósito de PTFE modificado com 60% de bronze). Na primeira etapa de aquecimento observa-se um pico endotérmico que se inicia em 9,04 minutos, o que representa o início da primeira fusão da fase cristalina do compósito de PTFE convencional com 60% de bronze. A fusão completa da fase cristalina do compósito de PTFE convencional com 60% de bronze ocorre com 9,83 minutos onde se registra a temperatura de fusão de 345,04 °C. Todo esse processo da primeira fusão da fase cristalina do compósito de PTFE convencional com 60% de bronze resultou em 62,32 J/g de energia absorvida.

Na etapa de resfriamento observa-se um pico exotérmico que se inicia em 20,07 minutos, o que representa o início da recristalização da fase cristalina do compósito de PTFE convencional com 60% de bronze. A recristalização completa da fase cristalina do compósito de PTFE convencional com 60% de bronze se completa com 20,74 minutos onde se registra a temperatura de recristalização de 315,74 °C. Todo o processo de recristalização do compósito de PTFE convencional com 60% de bronze resultou em 23,15 J/g de energia liberada.

Durante o segundo aquecimento da amostra observa-se um pico endotérmico que se inicia em 35,45 minutos, o que representa o início da segunda fusão da fase cristalina do compósito de PTFE convencional com 60% de bronze. A fusão completa da fase cristalina do compósito de PTFE convencional com 60% de bronze ocorre com 36,07 minutos onde se registra a temperatura de fusão de 327,99 °C. Todo esse processo da segunda fusão da fase cristalina do compósito de PTFE convencional com 60% de bronze resultou em 23,37 J/g de energia absorvida.

O mesmo efeito observado para as energias absorvidas e temperaturas de fusão no primeiro e no segundo pico das transformações endotérmicas para o compósito de PTFE modificado com 60% de bronze foi constatado também para o compósito de PTFE convencional com 60% de bronze, conforme descrito anteriormente.

Este procedimento (medidas de DSC) foi efetuado para as 10 amostras do compósito de PTFE convencional com 60% de bronze e os respectivos resultados encontram-se na tabela 11.

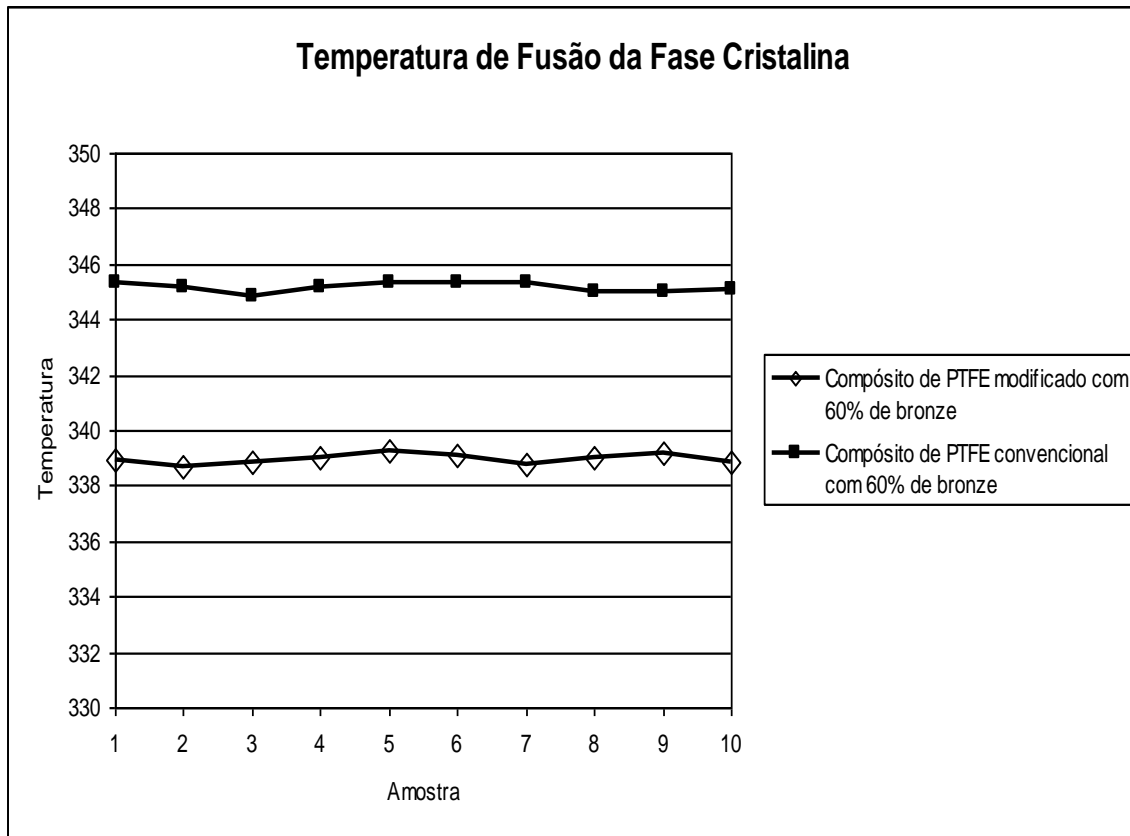


Figura 22. Temperaturas de fusão da fase cristalina dos compósitos de PTFE com 60% de bronze.

A figura 22 apresenta graficamente as faixas de temperaturas das fases cristalinas das amostras do compósito de PTFE modificado e convencional com 60% de bronze. A caracterização pela análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) por fluxo de calor demonstrou faixas temperaturas de fusão das fases cristalinas bem definidas entre o compósito de PTFE modificado e o convencional com 60% de bronze.

Para o compósito de PTFE modificado com 60% de bronze a faixa de temperatura de fusão da fase cristalina está entre 338° a 340°C. Já para o compósito de PTFE convencional com 60% de bronze a faixa de temperatura de fusão da fase cristalina está entre 344°C a 345°C.

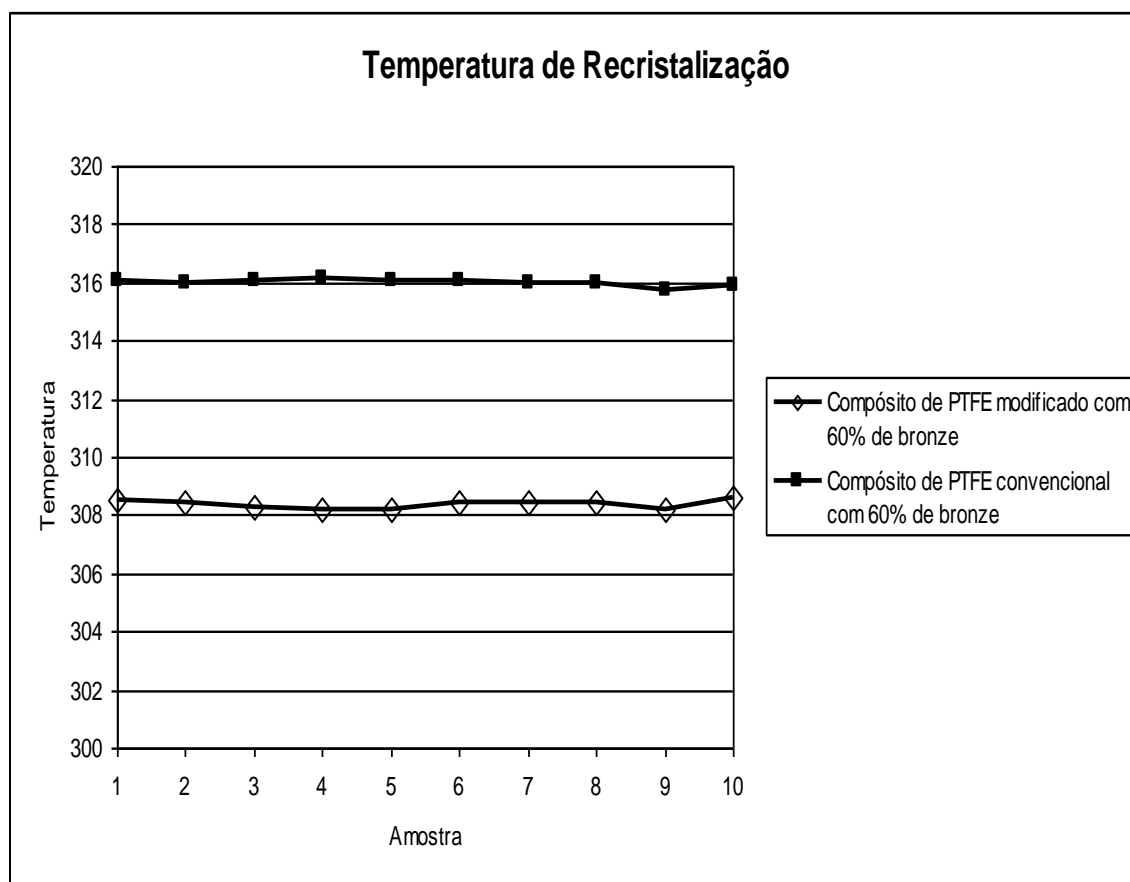


Figura 23. Temperaturas de recristalização dos compósitos de PTFE com 60% de bronze.

A figura 23 representa graficamente as temperaturas de recristalização da fase cristalina encontradas para as amostras dos compósitos de PTFE com 60% de bronze. As análises também demonstraram faixas bem definidas para as temperaturas de recristalização das amostras. Essas temperaturas ficaram ao redor de 308°C para o compósito de PTFE modificado com 60% de bronze e 316°C para o compósito de PTFE convencional com 60% de bronze.

Tabela 10. Resultado de análise de DSC do compósito de PTFE modificado com 60% de bronze.

Teste	Unidade	Entalpia de Fusão	Entalpia de Cristalização	Entalpia da segunda fusão	Temperatura de Fusão	Temperatura de Cristalização	Temperatura da segunda fusão
1	J/g	68,66	29,58	28,65	338,90	308,53	323,08
2	J/g	63,30	30,06	30,40	338,68	308,42	323,30
3	J/g	60,95	28,95	28,00	338,82	308,30	323,42
4	J/g	63,10	28,85	28,45	339,00	308,22	323,25
5	J/g	60,24	25,85	27,53	339,29	308,17	323,42
6	J/g	57,63	29,46	29,72	339,06	308,42	323,91
7	J/g	58,52	30,53	30,88	338,76	308,43	323,54
8	J/g	53,85	26,54	24,54	339,03	308,44	323,62
9	J/g	60,09	28,28	27,39	339,21	308,22	323,55
10	J/g	52,71	26,27	24,61	338,86	308,63	323,44

Tabela 11. Resultado de análise de DSC do compósito de PTFE convencional com 60% de bronze.

Teste	Unidade	Entalpia de Fusão	Entalpia de Cristalização	Entalpia da segunda fusão	Temperatura de Fusão	Temperatura de Cristalização	Temperatura da segunda fusão
1	J/g	62,68	23,56	23,44	345,29	316,05	328,19
2	J/g	62,21	24,03	25,56	345,18	315,99	328,06
3	J/g	63,27	23,53	21,77	344,86	316,03	327,95
4	J/g	60,86	24,14	23,45	345,14	316,15	328,09
5	J/g	59,47	24,18	25,30	345,30	316,07	328,17
6	J/g	62,47	22,57	22,90	345,30	316,07	328,17
7	J/g	60,07	22,19	23,20	345,35	315,95	328,13
8	J/g	60,92	26,11	21,15	345,04	315,97	327,99
9	J/g	62,32	23,15	23,37	345,04	315,74	327,99
10	J/g	57,20	21,94	20,30	345,06	315,91	327,99

### 5.3. RESULTADOS DOS ENSAIOS DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO E ALONGAMENTO

De acordo com a metodologia as amostras dos compósitos de PTFE modificado e convencional com 60% de bronze foram submetidas aos ensaios mecânicos de resistência a tração e alongamento. Os resultados são apresentados nas tabelas 12 e 13.

De forma geral, as propriedades encontradas para o compósito de PTFE modificado foram inferiores ao do PTFE convencional. A maior queda nessas propriedades está relacionada ao alongamento na ruptura que foi reduzido da faixa de 185% para 37%. A resistência a tração também foi fortemente impactada caindo da faixa de 14 MPa para 6 MPa.

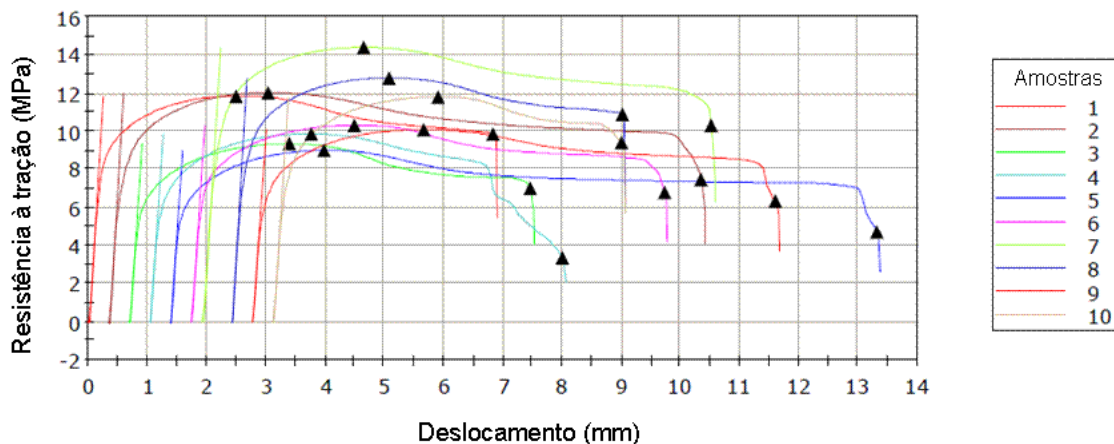


Figura 24. Curva de resistência a tração e alongamento do compósito de PTFE modificado com 60% de bronze.

A figura 24 apresenta as curvas de resistência a tração e alongamento das amostras dos compósitos de PTFE modificado com 60% de bronze onde se tem o deslocamento em milímetros na abscissa de onde se calcula o alongamento e o valor da resistência a tração em MPa na coordenada. Observa-se que o valor de resistência a tração está ao redor de 11 MPa e o deslocamento ao redor de 9 milímetros para as amostras do compósito de PTFE modificado com 60% de bronze.



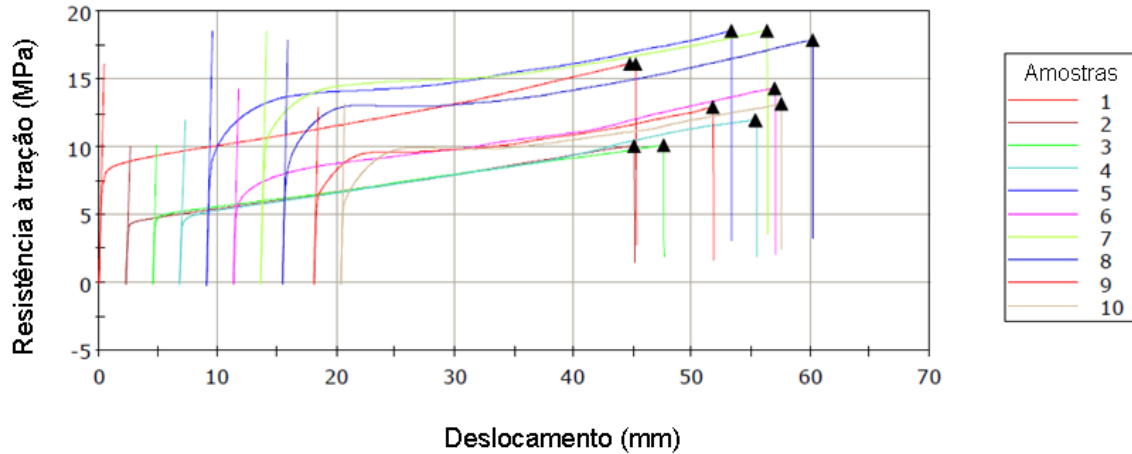


Figura 25. Gráfico de resistência à tração e alongamento do compósito de PTFE convencional com bronze.

A figura 24 apresenta as curvas de resistência a tração e alongamento das amostras dos compósitos de PTFE convencional com 60% de bronze onde se observa que o valor de resistência a tração está ao redor de 14 MPa e o deslocamento ao redor de 40 milímetros.

Fica bem evidenciada na figura 24, que apresenta as curvas de resistência a tração e alongamento das amostras dos compósitos de PTFE modificado com 60% de bronze, e na figura 25, que apresenta as curvas de resistência a tração e alongamento das amostras dos compósitos de PTFE convencional com 60% de bronze, a diferença no deslocamento, de onde resulta o alongamento, e no resultado da resistência a tração. O compósito de PTFE modificado com 60% de bronze apresentou comportamento bastante inferior ao compósito de PTFE convencional com 60% de bronze.

Tabela 12. Resultados dos ensaios de resistência à tração e alongamento do compósito de PTFE modificado com 60% de bronze.

Corpos de Prova	Módulo de Young (MPa)	Resistência à tração na máxima carga (MPa)	Alongamento na máxima carga (%)	Resistência à tração na ruptura (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
1	1131,39	11,85	11,36	9,84	31,06
2	1137,98	12,01	12,27	7,48	45,45
3	1031,44	9,34	12,27	7,02	30,76
4	1039,28	9,86	12,42	3,40	31,67
5	1024,35	8,99	11,82	4,72	54,24
6	1011,07	10,31	12,58	6,81	36,36
7	1108,68	14,38	12,42	10,30	39,09
8	1185,36	12,78	12,12	10,89	30,00
9	1013,21	10,08	13,18	6,35	40,15
10	1084,06	11,80	12,73	9,41	26,82

Tabela 13. Resultados dos ensaios de resistência à tração e alongamento do compósito de PTFE convencional com 60% de bronze.

Corpos de Prova	Módulo de Young (MPa)	Resistência à tração na máxima carga (MPa)	Alongamento na máxima carga (%)	Resistência à tração na ruptura (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
1	844,34	16,14	203,48	16,13	205,61
2	640,68	10,10	194,85	10,10	194,85
3	684,80	10,13	195,61	10,13	195,61
4	603,12	11,99	220,61	11,96	220,91
5	846,12	18,57	201,06	18,57	201,06
6	706,40	14,34	207,42	14,34	207,42
7	739,07	18,59	194,24	18,59	194,24
8	954,86	17,90	203,03	17,90	203,03
9	865,02	12,96	152,88	12,96	152,88
10	893,23	13,19	168,79	13,19	168,79

A figura 26 representa graficamente a queda dos valores encontrados no ensaio de alongamento na ruptura para os compósitos de PTFE modificado e convencional, e a figura 27 representa graficamente os valores encontrados para o ensaio de resistência a tração na ruptura.

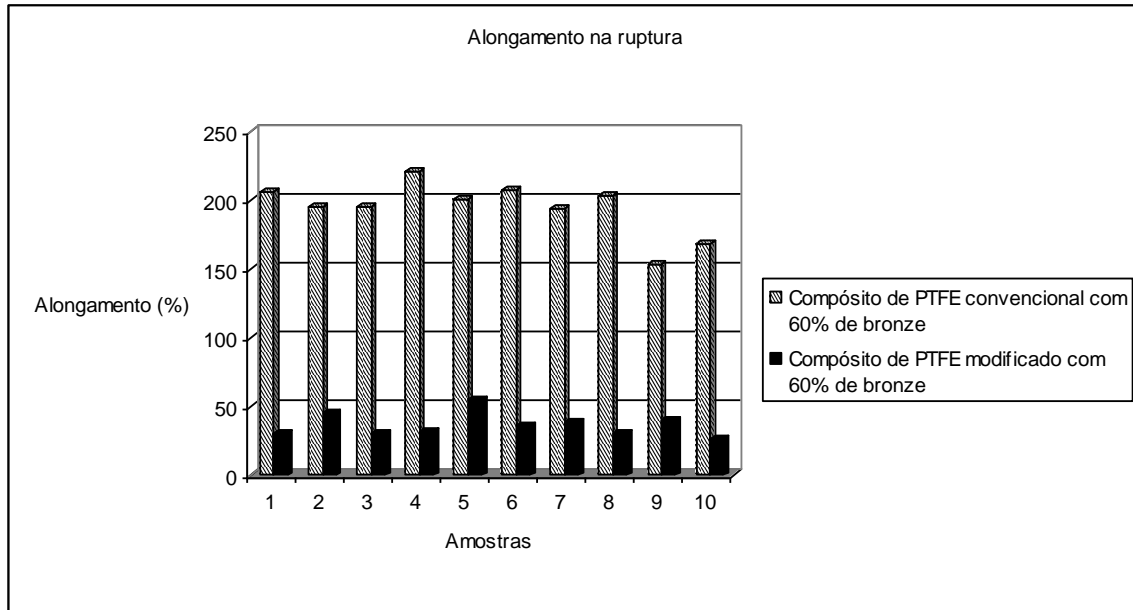


Figura 26. Resultado comparativo do ensaio de alongamento na ruptura dos compósitos de PTFE com 60% de bronze.

A figura 26 apresenta os resultados comparativos das dez amostras para o ensaio de alongamento na ruptura entre o compósito de PTFE convencional com 60% de bronze e o compósito de PTFE modificado com 60% de bronze. Observa-se claramente neste gráfico que o compósito de PTFE convencional com 60% de bronze apresenta resultados de alongamento na ruptura bem superiores aos resultados do compósito de PTFE modificado com 60% de bronze.

Para o compósito de PTFE convencional com 60% de bronze o valor médio para o alongamento na ruptura está ao redor de 195% e para o compósito de PTFE modificado o valor médio para o alongamento na ruptura está ao redor de 37%.

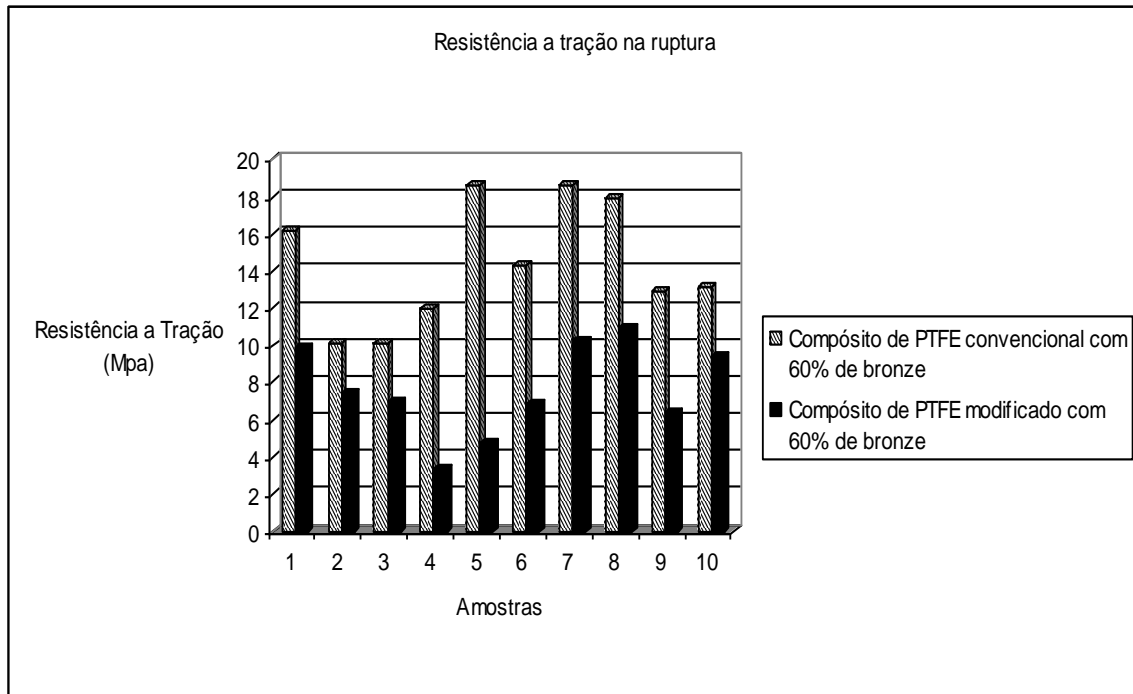


Figura 27. Resultado comparativo do ensaio de resistência à tração na ruptura dos compósitos de PTFE com 60% de bronze.

A figura 27 apresenta os resultados comparativos das dez amostras para o ensaio de resistência a tração na ruptura entre o compósito de PTFE convencional com 60% de bronze e o compósito de PTFE modificado com 60% de bronze. Observa-se neste gráfico que o compósito de PTFE convencional com 60% de bronze apresenta resultados de resistência a tração na ruptura superiores aos resultados do compósito de PTFE modificado com 60% de bronze.

Para o compósito de PTFE convencional com 60% de bronze o valor médio para resistência a tração na ruptura está ao redor de 14 MPa e para o compósito de PTFE modificado o valor médio para resistência a tração na ruptura está ao redor de 11 MPa.

## 6. CONCLUSÃO

Inserido no contexto de um projeto que tem como objetivo o estudo da resina base na formulação dos compósitos de politetrafluoretileno com 60% de bronze, esse trabalho trouxe informações importantíssimas na comparação do uso do polímero de PTFE modificado e convencional para as formulações dos compósitos.

As análises termogravimétricas constaram que a preparação dos compósitos de PTFE convencional e modificado com bronze foram realizadas adequadamente, visto que em todas as amostras analisadas as porcentagens de bronze estavam dentro da especificação de 60% com variação de  $\pm 5\%$ . A análise termogravimétrica é um excelente parâmetro para avaliação da homogeneidade da composição por retirar amostras muito pequenas de todo o material (apenas 20mg por amostra). Em cada amostra analisada de 20 mg cada uma, a composição de PTFE modificado ou convencional com 60%, com tolerância  $\pm 5\%$  de bronze, se manteve constante em todas as amostras analisadas. Essa homogeneidade na composição de PTFE com 60% de bronze reafirma que o processo de mistura do compósito foi eficiente.

As análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) confirmaram que os compósitos de PTFE com bronze foram preparados com PTFE modificado e PTFE convencional, visto que as temperaturas de fusão (primeira e segunda fusão) e a temperatura de recristalização do PTFE modificado são bem diferentes das temperaturas de fusão (primeira e segunda fusão) e da temperatura de recristalização do PTFE modificado. Essas temperaturas para o PTFE modificado estão ao redor de 339 °C para a primeira fusão, 323 °C para a segunda fusão e 308 °C para a recristalização. As temperaturas para o PTFE convencional estão ao redor de 345 °C para a primeira fusão, 327 °C para a segunda fusão e 316 °C para a recristalização.

As análises de resistência a tração e alongamento realizadas nas amostras indicaram que o compósito de PTFE convencional com 60% de bronze obteve resultados superiores ao compósito de PTFE modificado com 60% de

bronze.

Apesar do PTFE modificado puro inicialmente apresentar melhores propriedades mecânicas, conforme apresentado na tabela 7 que se refere à especificação do PTFE modificado (PTFE NXT 75) comparado ao PTFE convencional puro apresentado na tabela 6 que se refere à especificação do PTFE convencional (PTFE 7A), o compósito de PTFE convencional com 60% de bronze apresentou melhores resultados de resistência a tração e alongamento, conforme demonstrado nas tabelas 12 e 13 e figuras 26 e 27.

A redução das propriedades mecânicas do compósito de PTFE modificado com 60% de bronze, provavelmente, se deu pela dificuldade da extração do ar que fica no interior da peça durante o processo de moldagem por compressão na etapa de processamento do compósito de PTFE modificado com 60% de bronze, visto que a estrutura do PTFE modificado apresenta um nível de porosidade (quantidade de vazios) inferior ao PTFE convencional, conforme demonstrado na tabela 5 que se refere às propriedades do PTFE modificado e convencional.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

- CANEVAROLO, S. V. Ciência dos Polímeros, 2. ed. Artiber Editora, 2006.
- CANEVAROLO, S. V. Técnicas de Caracterização de Polímeros, Artiber Editora, 2007.
- COTTRELL, T. L. The Strength of Chemical Bonds, 2nd ed. Butterworths, Washington, D. C., 1958.
- PAOLI, M. A. Degradação e Estabilização de Polímeros, Artiber Editora, 2009.
- EBNEAJJAD, S. Fluoroplastics, Volume 1, Non-Melt Processible Fluoroplastics, Plastics Design Library, 2000.
- EBNEAJJAD, S. Fluoroplastics, Volume 2, Melt Processible Fluoroplastics, Plastics Design Library, 2003.
- E.I DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY. A New High-Performance Solution for Tough Design Problem, 1999.
- E.I DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY. Compression Moulding Technical Information, 1995.
- E.I DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY. Teflon® PTFE Fluoropolymer Resin – Properties Handbook, 1996.

- GANGAL, S. V. Polytetrafluoroethylene, Homopolymers of Tetrafluoroethylene, in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd ed. 16:577–600, John Wiley & Sons, New York, 1989.
- GANGAL, S. V. Polytetrafluoroethylene in Encyclopedia of Chemical Technology, 4th ed. 11:621–644, John Wiley & Sons, New York, 1994.
- MANO, E. B. Polímeros como Materiais de Engenharia, Editora Edgard Blucher, 2003.
- MANO, E. B. Mendes, Luis Cláudio. Identificação de Plásticos, Borrachas e Fibras, Editora Edgard Blucher, 2000.
- MANO, E. B. Mendes, Luis Cláudio. Introdução a Polímeros, Segunda Edição, Editora Edgard Blucher, 2004.
- PLUNKETT, R. J. US Patent 2,230,654, assigned to DuPont Co., Feb. 4, 1941.
- PLUNKETT, R. J. The History of Polytetrafluoroethylene: Discovery and Development, in High Performance Polymers: Their Origin and Development Proceed. Of Symp. On the Hist. Of High Perf. Polymers at the ACS Meeting in New York, April 1986, (R. B. Seymour and G. S. Kirshenbaum, eds.), Elsevier, New York, 1987.
- RODRIGUES, G.V e MARCHETTO, O. Apostila de Análises Térmicas. Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Mecânica, 2002.
- SHEPPARD, W. A., and Sharts, C. M. Organic Fluorine Chemistry, W. A. Benjamin, Inc., New York, 1969.